

N° d'ordre : 138

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e Cycle)
EN PHYSIQUE (Spectronomie)

par

Annie FLORET

Licenciée ès-Sciences

SUJET

Influence de petites quantités de gaz étrangers
sur l'émission des gaz rares excités
par des impulsions d'ondes centimétriques.

Application à l'analyse spectrochimique
de mélanges gazeux

Soutenue le 22 Avril 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN

Président

R. GRANDMONTAGNE

J. D'INCAN

R. STRINGAT

} Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

N° d'ordre : 138

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e Cycle)
EN PHYSIQUE (Spectronomie)

par

Annie FLORET

Licenciée ès-Sciences

SUJET

Influence de petites quantités de gaz étrangers
sur l'émission des gaz rares excités
par des impulsions d'ondes centimétriques.

Application à l'analyse spectrochimique
de mélanges gazeux

Soutenue le 22 Avril 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN

Président

R. GRANDMONTAGNE

J. D'INCAN

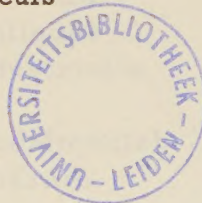
R. STRINGAT

Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



UNIVERSITE de LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral

MM. EYRAUD Charles
 SARAZIN
 BOIDIN
 PERES
 MESNARD
 GRANDMONTAGNE
 BOUTILLIER
 LAFOUCRIERE
 DREUX
 TEICHNER
 PAVANS de CECCATTY
 MERLIN
 DUFAY Maurice
 LUBET
 PHILBERT
 COHEN-ADAD
 DAVID Louis
 CHANEL
 MAURY
 DEPRAZ
 GAUTHIER Jean
 GAUME

Chimie-Physique appliquée
 Physique nucléaire
 Microbiologie et Mycologie
 Physiologie
 Electronique
 Physique
 Minéralogie
 Physique nucléaire théorique
 Chimie organique
 Chimie industrielle
 Zoologie
 Chimie analytique
 Physique de l'Atmosphère
 Physiologie
 Physique nucléaire
 Chimie
 Géologie générale
 Psychophysiologie
 Méthodes Mathématiques de la Physique
 Physique nucléaire
 Chimie
 Physique expérimentale.

Professeurs sans Chaire

MM. FERON
 LAFORGUE
 LEGAY
 UZAN
 CHENEVOY
 GINET
 ASCH
 MICHEL Pierre
 DUCET
 Mle MAITROT
 MM. GEVIN
 PONASSE
 d'INCAN
 LEFEBVRE
 PERNET
 CHERY
 BERGEON
 Mle GAUTHERON

Mathématiques
 Physique
 Zoologie expérimentale S.P.C.N.
 Physique S.P.C.N.
 Géologie appliquée
 Zoologie
 Physique
 Minéralogie
 Biologie végétale
 Physique
 Géologie générale
 Mathématiques
 Physique
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Physique C.S.U.
 Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme	ERICSON	Physique Générale
MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD Philippe	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M. P. C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques C. S. U.
M.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint

Chimie

M. PIERRON

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de LYON.

Je veux exprimer ma vive gratitude à Monsieur le Professeur J. JANIN, Directeur du Laboratoire, qui par ses nombreux conseils et son aide constante m'a permis de mener à bien ces recherches.

Ce travail a été réalisé grâce à une bourse du "Comité Cancer et Leucémie" de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique, parrainée par Monsieur le Docteur R. LATARJET, Directeur de l'Institut du Radium, que je remercie vivement.

C'est avec une profonde reconnaissance que je remercie Monsieur STRINGAT, Maître-assistant à la Faculté des Sciences de NICE, qui a guidé ces travaux et m'a constamment prodigué ses précieux conseils.

Je remercie Messieurs les Professeurs R. GRANDMONTAGNE et J. d'INCAN qui ont bien voulu faire partie de mon Jury.

J'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à l'impression de ma thèse et à tous mes camarades de laboratoire pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0021

INTRODUCTION

Ce travail avait initialement comme objet la mise au point d'une méthode de dosage spectrochimique de faibles quantités d'oxygène dans un gaz rare tel que le néon, en soumettant le mélange gazeux à des impulsions d'ondes centimétriques.

De nombreux procédés de détection de très faibles quantités d'impuretés contenues dans un gaz ont déjà été proposés (1).

Les scintillateurs gazeux permettent de déterminer la présence de particules ionisantes et, bien que ceux de Michelis et Forte (2) n'aient pas été utilisés pour de très faibles concentrations, ils semblent cependant pouvoir atteindre pour l'oxygène une précision de l'ordre de 10^{-6} . De même, les détecteurs à ionisation dont le principe de base est de créer des atomes métastables dans le gaz porteur commencent à prendre une grande importance; nous signalerons, à titre d'exemple, celui de Lovelock qui utilise l'argon (3).

Une étude préliminaire du spectre émis par des mélanges oxygène-néon de différentes compositions nous a montré que les spectres atomiques ou moléculaires de l'oxygène sont peu excités dans ces conditions. Aussi, un dosage direct basé sur l'émission de l'oxygène s'est-il avéré impossible et nous avons été conduits à examiner l'influence de l'oxygène sur l'intensité des raies du néon et à rechercher si l'on pouvait baser sur ce principe une méthode de dosage spectrochimique de l'oxygène dans un gaz rare.

Nous avons alors étendu notre étude à d'autres mélanges contenant dans tous les cas un gaz rare mais dans lesquels l'impureté était constituée par l'oxygène, l'azote ou un autre gaz rare.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus nous a permis de tirer un certain nombre de conclusions générales sur les évolutions relatives des spectres du gaz porteur et de l'impureté quand la concentration de cette dernière varie, et de formuler certaines hypothèses sur les mécanismes entrant en jeu dans l'excitation du mélange.

PREMIERE PARTIE

-O-O-

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODE DE
MESURES

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif utilisé est analogue à celui qui a été décrit antérieurement par J. Janin, I. Eyraud, J. d'Incan et R. Stringat (4, 5). Nous le rappellerons sommairement.

Il comprend essentiellement :

- 1/ Le générateur d'ondes centimétriques
- 2/ L'instrument dispersif et le récepteur.
- 3/ L'ampoule contenant le mélange gazeux étudié et la canalisation à vide.

Le type de décharge employé est la décharge sans électrode. Le gaz est excité par des impulsions d'ondes centimétriques de longueur d'onde $\lambda = 3,1$ cm. Celles-ci sont produites par un radar de type (5) A. N. A. P. S. 3. et sont recueillies à la sortie d'un guide d'onde appliqué contre une face aplanie de l'ampoule à décharge. Le générateur a une puissance instantanée de 144 kw et fonctionne avec une fréquence de répétition de 708 hz. La durée de chaque impulsion est de $1 \mu s$.

Nous observons une décharge étendue, constituée de deux lobes tangents, disposés symétriquement par rapport au grand axe du guide d'onde, au voisinage de l'extrémité de ce dernier, contre la paroi de l'ampoule. Elle présente une couleur différente suivant la nature du gaz introduit, par exemple elle est mauve avec l'azote, orangée avec le néon. Ce rayonnement est reçu par la fente d'entrée d'un monochromateur Hilger D. 285 à optique de verre, d'ouverture $f/4,1$, de dispersion linéaire 165 Å/mm pour 5.800 Å et 250 Å/mm pour 6.200 Å . Ce monochromateur est disposé devant l'ampoule à une distance telle qu'il puisse recueillir la totalité du flux émis par la source même lorsque celle-ci a ses dimensions maximales et de façon que dans ces conditions les miroirs du monochromateur soient couverts par le faisceau lumineux.

Nous avons été obligés de réguler la température du laboratoire; sinon l'échauffement produit par le générateur entraînait une dilatation

importante des lèvres de la fente d'entrée pendant la durée des mesures.

Sur la fente de sortie du monochromateur est adapté un photomultiplicateur R.C.A. 1P 21. Le courant débité par le photomultiplicateur est mesuré par un galvanomètre très sensible Sefram, type TLVA 3, qui fournit la valeur du courant moyen.

La canalisation à vide sur laquelle est fixée l'ampoule à décharge comporte en outre une pompe à palettes, une pompe à diffusion d'huile, des jauges de Mac Leod, les ampoules contenant les gaz étudiés et des pièges refroidis à l'azote liquide ou à la glace carbonique.

Les gaz utilisés (oxygène, azote, gaz rares) sont les variétés les plus pures fournies par la Société "Air Liquide".

CHAPITRE II

PREPARATION DES MELANGES ET METHODE DE MESURE

Pression d'utilisation :

Les mélanges de différentes compositions doivent être préparés sous une même pression. Mais comme nous pouvons difficilement déterminer cette pression avec une précision supérieure à 1/10 mm.Hg, nous avons préalablement étudié l'influence de cette grandeur sur l'intensité des raies émises par le mélange.

Les essais ont porté d'abord sur les raies du néon.

Lorsque le néon est pur, l'intensité des raies croît assez rapidement quand la pression augmente jusqu'à un palier débutant vers 2,6 mm.Hg.

Pour les pressions correspondant au palier une erreur de 2/10 de mm.Hg n'entraîne pas d'erreur appréciable sur l'intensité des raies. C'est donc le domaine des pressions à utiliser pour les dosages.

Dans le cas des mélanges oxygène-néon, la variation de l'intensité en fonction de la pression est analogue. Nous avons vérifié ce résultat à l'aide d'un mélange oxygène-néon dont la concentration en oxygène était $8,2 \times 10^{-3}$, c'est-à-dire dans le domaine de concentration où une variation de cette dernière entraîne à pression constante, une variation importante de l'intensité des raies. Les courbes obtenues pour $\lambda = 5881,895 \text{ \AA}$ et

$\lambda = 6382,991 \text{ \AA}$ lorsqu'on fait varier la pression totale, sont semblables pour le néon pur et pour le mélange précédent. Aussi, nous avons choisi en définitive comme pression d'utilisation :

$$p = 3,8 \text{ mm.Hg} \quad (\text{Figure 1}).$$

Chaque fois que nous avons utilisé un autre porteur que le néon, nous avons procédé à la même étude et au même choix. Nous avons constaté, en effet, que les intensités des raies des différents gaz rares pris comme porteurs, ne variaient pas, avec la pression, comme celles des raies du néon. Dans certains cas, le choix de la pression est imposé par la condition que la décharge soit suffisamment lumineuse pour permettre d'effectuer des mesures précises (Figures 1 à 6).

C'est ainsi que pour l'argon et le krypton, la pression choisie était :

$$p = 1,7 \text{ mm. Hg,}$$

Pour le xénon :

$$p = 1,2 \text{ mm. Hg.}$$

Dans ces trois derniers cas, la précision des mesures était moins satisfaisante, l'erreur relative étant plus élevée. Cependant, nous avons bénéficié du fait que l'intensité des raies, en particulier celles du xénon et du krypton, présente un maximum très plat lorsque la pression varie et par suite l'influence des erreurs de mesure de pression est toujours faible.

Préparation des mélanges :

Les mélanges sont obtenus par dilutions successives. Afin de réduire au maximum les erreurs commises sur la détermination des concentrations, on prend les précautions suivantes :

- la fraction diluée n'a jamais été soumise à l'excitation;
- les compartiments vidés le sont toujours entièrement, afin de tenir compte de la différence entre les coefficients de diffusion;
- les observations ne sont faites qu'après un temps suffisamment long pour que l'homogénéité des mélanges soit atteinte. Néanmoins, l'erreur sur la concentration croît en même temps que la dilution et passe de 4 à 20 % entre le premier et le quatrième mélange.

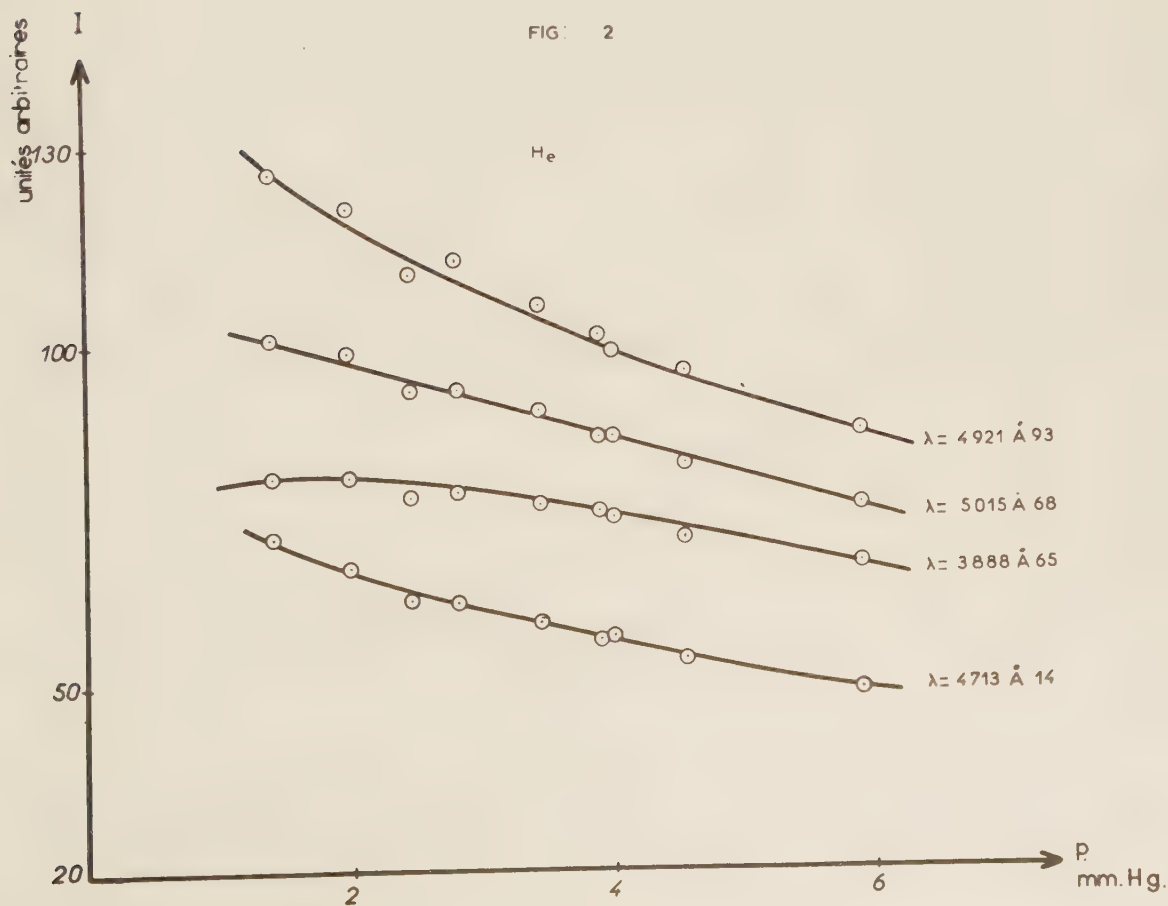
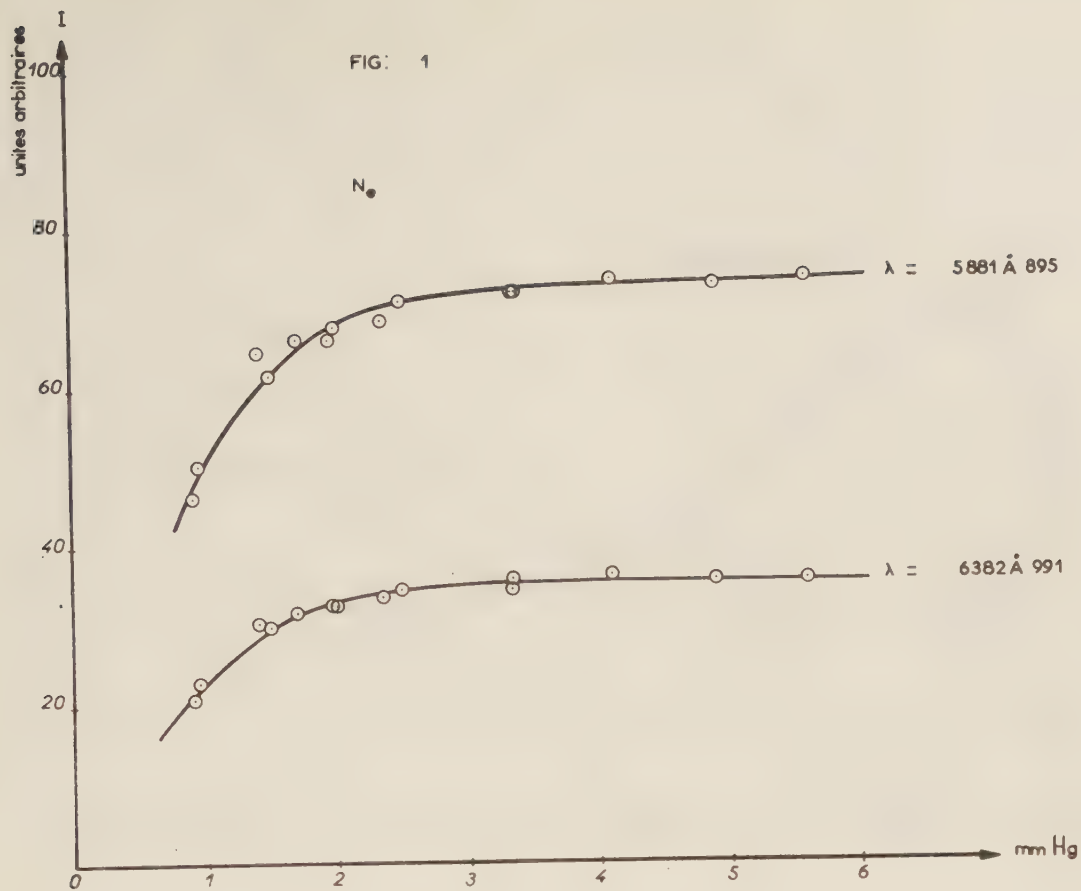
On a constaté d'autre part que l'état des parois a une forte influence, en raison de l'adsorption des gaz. Aussi, prend-on soin de dégazer l'ampoule en l'introduisant dans un four à 400° pendant deux heures, puis en faisant passer la décharge pendant une heure dans le gaz porteur pur, afin de saturer les parois de ce dernier. On effectue en outre de fréquents lavages avec le gaz porteur pur, par exemple avec du néon quand on remplace les mélanges oxygène-néon par des mélanges azote-néon. Ces précautions étant prises, les résultats sont cohérents et reproductibles.

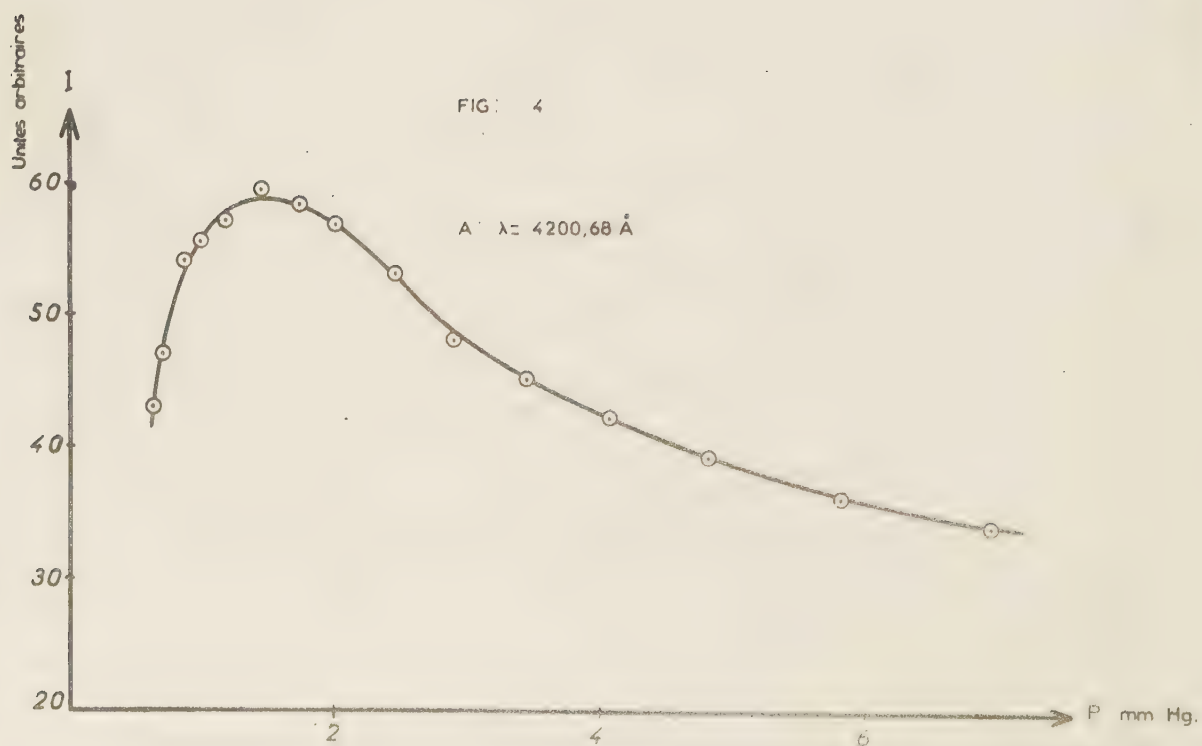
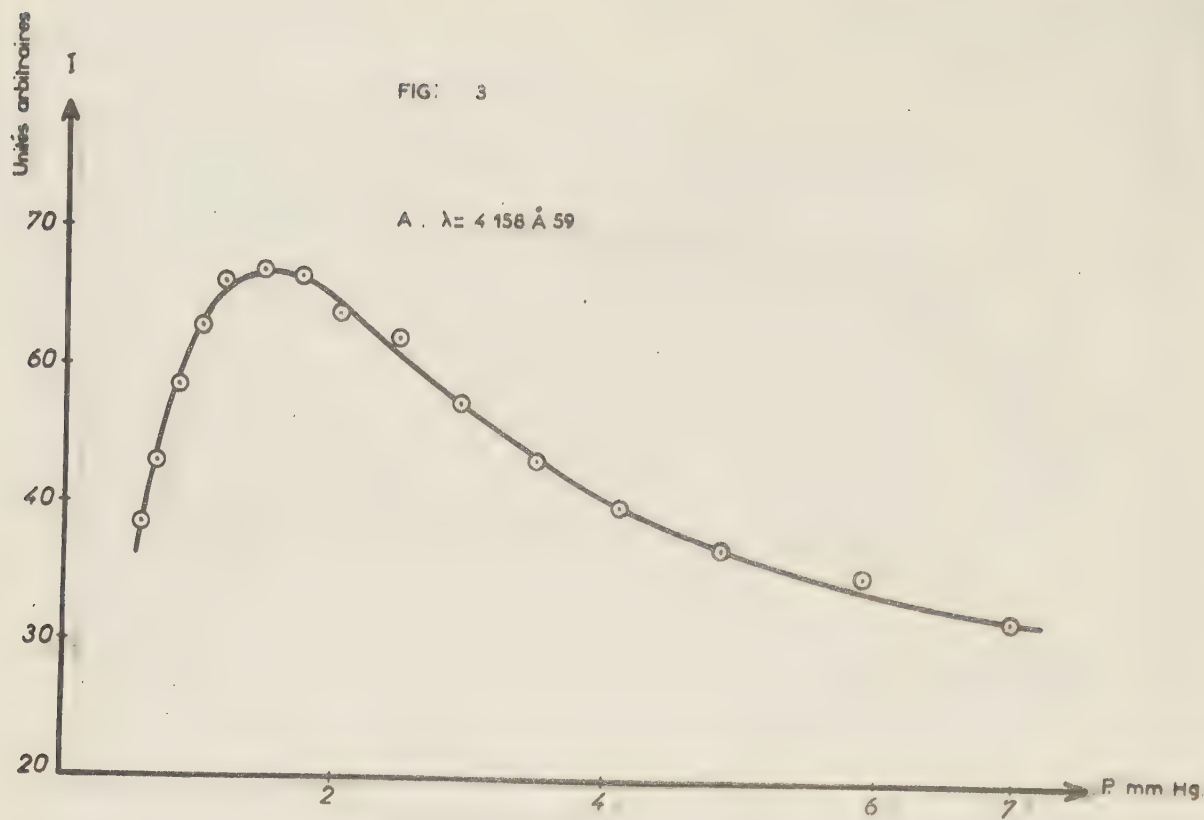
Méthode de mesure :

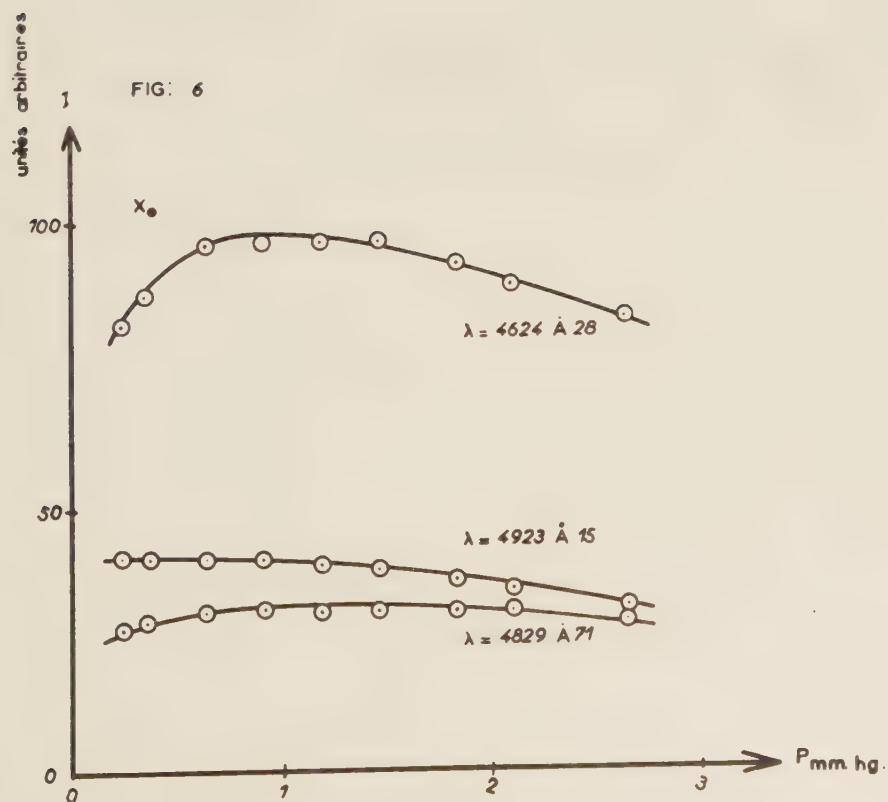
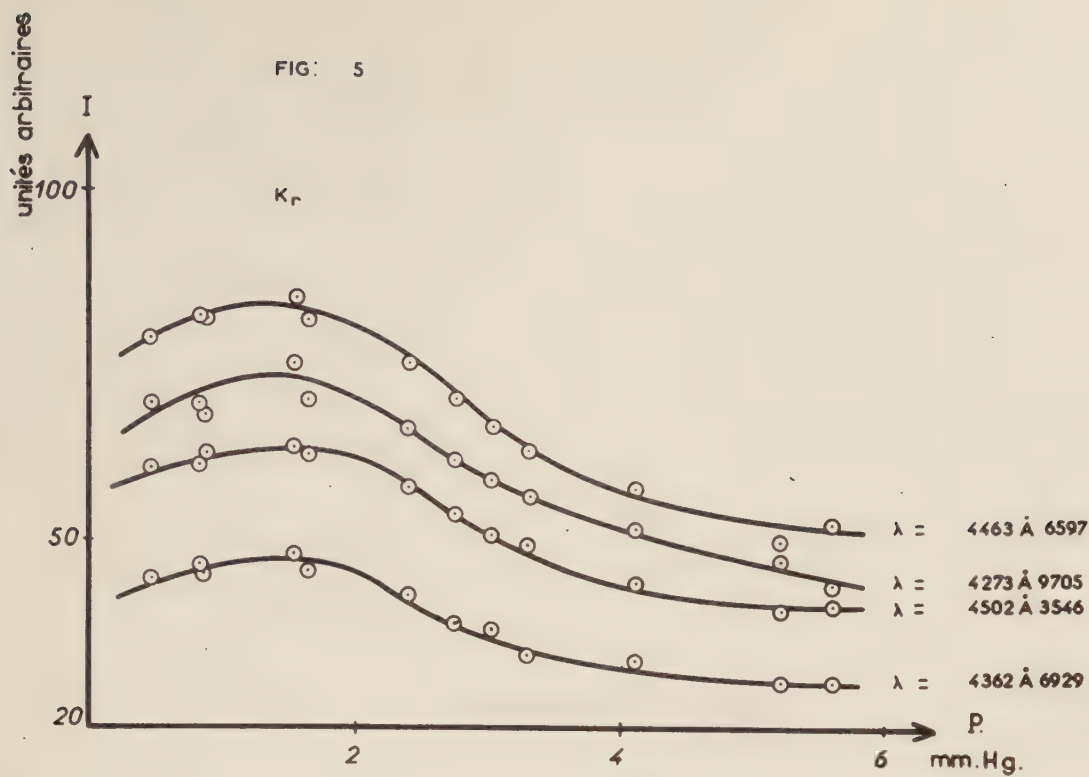
Pour remédier à l'instabilité de la source qui est due au fait que

le réseau d'alimentation n'est pas stabilisé, nous faisons de fréquents contrôles avec le gaz porteur pur et au lieu de considérer les valeurs absolues des intensités des raies du porteur pour les mélanges étudiés, nous comparons ces dernières à leur valeur dans le porteur pur. Ce sont les rapports obtenus dont on examine la variation en fonction de la concentration.

De même, dans l'étude de l'intensité des bandes de l'azote et des raies des différentes impuretés introduites, on rapporte chaque fois la valeur mesurée à l'intensité d'une raie du porteur convenablement choisie. Cette méthode nous a paru plus simple que celle utilisée par Vashman, Lipis, Teterina (6) qui consiste à mesurer l'intensité à deux fréquences de répétition différentes et à en étudier le rapport.







DEUXIEME PARTIE

-o-o-

RESULTATS DES MESURES

CHAPITRE I

MELANGES CONTENANT LE NEON COMME GAZ PORTEUR

A) Mélanges oxygène-néon.

L'examen du spectre à l'aide du photomultiplicateur ne nous a pas révélé de raies ou de bandes de l'oxygène, d'intensité mesurable. Notre étude a donc porté sur six raies du néon choisies en tenant compte de la valeur de leur intensité et de leur bonne séparation au moyen du monochromateur employé.

Dans le domaine de concentration en oxygène étudié (de 10^{-1} à 10^{-5}) l'évolution de l'intensité est la même pour les six raies suivantes appartenant à des multiplets différents (notation de Paschen) (7).

$\lambda = 6382,991 \text{ \AA}$	$3s2^0 - 3p1$
$\lambda = 6163,594 \text{ \AA}$	$3s3^0 - 3p9$
$\lambda = 6074,338 \text{ \AA}$	$3s2^0 - 3p6$
$\lambda = 6029,997 \text{ \AA}$	$3s2^0 - 3p9$
$\lambda = 5881,895 \text{ \AA}$	$3s1^0 - 3p9$
$\lambda = 5852,488 \text{ \AA}$	$3s4^0 - 3p10$

Dans le domaine de concentration compris entre 5×10^{-2} et 2×10^{-4} , l'intensité I des raies du néon est une fonction linéaire décroissante du logarithme de la concentration C en oxygène. Pour la limite inférieure de cet intervalle, la courbe $I = f(\log C)$ présente un coude brusque suivi d'un palier correspondant sensiblement à l'intensité obtenue dans le cas du néon pur (Figure 7).

L'enregistrement microphotométrique de spectrogrammes obtenus avec un spectrographe à réseau Sofica d'ouverture $f/19$ dont le réseau a 635 traits par millimètre, a montré une évolution dans le même sens pour tout le spectre du néon.

Le coude observé sur la figure 7 se produit, en outre, sensiblement pour la même concentration d'oxygène, quelle que soit la raie étudiée. La concentration de l'impureté correspondant au changement de pente de la courbe $I = f(\log C)$ sera toujours désignée par C_1 ; ici :

$$C_1 = 2 \times 10^{-4}$$

On a constaté également, sur les spectrogrammes, l'absence complète des spectres atomique ou moléculaire de l'oxygène.

B) Mélanges azote-néon.

I - Mélanges à la pression $p = 3,8$ mm.Hg

L'évolution de l'intensité des raies du néon en fonction de $\log C$ (Figure 8) est similaire à celle des mélanges oxygène-néon, mais dans la partie linéaire, la pente est environ 40 % plus élevée que dans ces derniers mélanges (Figure 9). Le coude a lieu, comme pour l'oxygène, à une même concentration pour toutes les raies examinées. Il se produit pour :

$$C_1 = 6 \times 10^{-4}$$

II - Mélanges à la pression $p = 11$ mm.Hg

Les deux processus de disparition des électrons après l'impulsion sont la diffusion et la recombinaison avec les ions (8). Le premier prédomine aux basses pressions, le second aux pressions plus élevées, à partir de 10 mm.Hg environ. Afin de savoir si l'un des deux mécanismes joue un rôle déterminant dans les modifications de l'émission que nous avons observées, il a été procédé à la même étude sur les mélanges azote-néon à une pression de 11 mm.Hg.

La courbe est analogue, mais la pente de la partie linéaire est beaucoup moins grande et le coude se présente pour une concentration plus faible entre $1,5$ et 2×10^{-4} au lieu de 6×10^{-4} (Figure 10). En première approximation, les valeurs de C_1 sont donc inversement proportionnelles aux pressions totales.

Sur la figure 11 nous avons utilisé comme variable non plus la concentration mais la pression partielle d'azote et à l'aide de cette nouvelle re-

présentation, nous constatons que le coude semble se produire dans les deux cas pour la même pression partielle d'azote. Les pentes dans la partie rectiligne des courbes de la figure 10 sont :

$$a = -0,296 \text{ pour } p = 11 \text{ mm.Hg}$$

$$a = -0,420 \text{ pour } p = 3,8 \text{ mm.Hg}$$

Au-dessous de la pression partielle correspondant au coude, l'impureté n'a plus aucune influence sur l'intensité des raies du néon.

III - Etude de l'émission de l'impureté.

Contrairement à ce qui a été observé pour l'oxygène, il est bien connu que le spectre moléculaire de l'azote est fortement excité dans ces conditions. Les intensités des bandes de N_2 et de N_2^+ dans les mélanges azote-néon ont été rapportées à l'intensité d'une raie du néon mesurée dans le gaz pur.

Les mesures ont porté sur les bandes (0,3) et (1,4) du second système positif de N_2 et sur les bandes (0,0) et (0,1) du premier système négatif de N_2^+ .

On notera que dans le domaine de concentration étudié, les bandes du premier système positif ne sont pas visibles au moyen du monochromateur utilisé.

Bandes (0,3) et (1,4) du second système positif.

Leur intensité décroît constamment avec la concentration d'azote et ces bandes disparaissent pratiquement lorsque cette dernière est de l'ordre de 10^{-3} . Nous avons examiné les variations d'intensité des arêtes des bandes (0,3) et (1,4) qui sont d'ailleurs identiques.

La figure 12 représente celle de la bande (0,3) :

1. Bande (1,4) $\lambda = 4059 \text{ \AA}$

La courbe $\log I = f(\log C)$ est approximativement une droite de pente moyenne 0,53. On a :

$$\log \frac{I}{I_0} = 0,53 \log C + 0,498$$

$$\frac{I}{I_0} = 1,059 C^{0,53}$$

2. Bande (0,3) $\lambda = 3998 \text{ \AA}$

On trouve que la fonction $\log I = f(\log C)$ est une droite de pente moyenne 0,49 (Figure 13).

$$\log \frac{I}{I_0} = 0,49 \log C + 0,500$$

$$\frac{I}{I_0} = 1,059 C^{0,49}$$

Nous constatons que dans les deux cas, l'exposant est pratiquement égal à 0,50. Nous avons construit également, pour $\lambda = 3998 \text{ \AA}$, la courbe $\log I/C = f(\log C)$. L'intérêt de considérer le rapport $\frac{I}{C}$ est que sa variation doit représenter celle du taux d'excitation de l'azote dans le néon. La figure 14 montre que $\log \frac{I}{C}$ croît quand la concentration diminue.

Bandes (0,0) et (0,1) du premier système négatif de N_2^+ .

L'étude a porté sur les arêtes des bandes (0,0) et (0,1). La variation d'intensité est identique pour ces deux bandes, mais elle est très différente de celle du 2me système positif de N_2 .

On observe en effet qu'il se produit un maximum d'émission pour une concentration en azote $C = 3 \times 10^{-3}$. En outre, les bandes de N_2^+ sont décelables jusqu'à environ $C = 10^{-5}$. La fonction $\log I = f(\log C)$ est analogue à la fonction $I = f(\log C)$ (Figure 16). La courbe $\log \frac{I}{C} = f(\log C)$ comporte une partie linéaire de $C = 10^{-1}$ à $C = 10^{-3}$, un coude et un palier et $\log I/C$ augmente quand C décroît (Figure 17).

On peut admettre que dans ce cas, les variations de $\frac{I}{C}$ fournissent des indications sur celles du taux d'ionisation de l'azote dans les mélanges azote-néon.

En résumé, on constate que pour les deux sortes de mélanges azote-néon et oxygène-néon l'intensité du porteur est modifiée d'une manière semblable. En revanche, seul l'azote présente une émission observable et dans ce dernier cas, on peut déduire de nos résultats que les taux d'excitation et d'ionisation croissent quand la concentration de l'azote diminue.

C) Mélanges xénon-néon.

I - Etude des raies du porteur.

Les courbes $I = f(\log C)$ obtenues avec le xénon comme impureté dans le néon sont analogues à celles qui fournissent les mélanges contenant de l'oxygène ou de l'azote (Figure 18).

Comme pour l'azote, nous avons :

$$C_1 = 6 \times 10^{-4}$$

Quant à la pente de la courbe, elle est voisine de celle obtenue pour l'azote.

II - Etude des raies de l'impureté.

Des raies du xénon sont émises dans les mêmes conditions que l'étaient les bandes intenses de l'azote.

Nous avons choisi pour étudier la variation de leur intensité deux raies qui sont très nettement séparées des raies intenses du néon. Elles ont pour longueur d'onde :

$$\begin{array}{ll} (7 \text{ bis}) & \lambda = 4624,28 \text{ \AA} \\ & \lambda = 4923,15 \text{ \AA} \end{array} \quad \begin{array}{l} 1 s_4 - 3 p_9 \\ 1 s_4 - 3 p_9 \end{array} \quad \begin{array}{l} (J = 2 \rightarrow J = 2) \\ (J = 1 \rightarrow J = 2) \end{array}$$

La courbe $I = f(\log C)$ est identique pour ces deux raies et elle présente un maximum assez étalé pour une concentration en xénon très élevée (Figure 19).

$$C_1 = 1,2 \times 10^{-1}$$

Il en est de même pour la courbe $\log I = f(\log C)$ (Figure 20).

Comme pour les arêtes des bandes de l'azote, nous constatons que la courbe $\log \frac{I}{C} = f(\log C)$ est une droite dans un large domaine de concentration et $\log \frac{I}{C}$ croît quand la teneur en xénon diminue (Figure 21).

D) Mélanges argon-néon

I - Raies du gaz porteur.

Les fonctions $I = f(\log C)$ relatives aux raies du néon contenant de l'argon sont analogues à celles obtenues pour l'oxygène, l'azote et le xénon (Figure 22). Cependant C_1 est beaucoup plus élevée que dans ces trois derniers cas :

$$C_1 = 4 \times 10^{-3}$$

On constate donc que l'ordre de grandeur de C_1 n'est plus le même. Ainsi aux faibles concentrations, l'influence de l'argon sur l'intensité des raies du néon est moins importante que celles de l'azote et du xénon.

II - Raies de l'impureté.

On observe uniquement, dans le spectre visible, les deux raies sui-

vantes :

$$(7) \quad \begin{aligned} \lambda &= 4158,59 \text{ \AA} & 4 \text{ s } I^0 - 5 \text{ p } 5 \\ \lambda &= 4200,68 \text{ \AA} & 4 \text{ s } I^0 - 5 \text{ p } 2 \end{aligned}$$

Quand la concentration de l'argon diminue, leur intensité passe par un maximum assez étalé, semblable à celui obtenu avec le xénon. La concentration du gaz au maximum est élevée, voisine de 10^{-1} (Figure 23). Les variations de la fonction $\log I = f(\log C)$ sont représentées sur la figure 24. La courbe $\log I/C = f(\log C)$ est une droite entre $C = 6,7 \times 10^{-1}$ et $C = 10^{-2}$. Il apparaît toutefois un palier à partir de $C = 10^{-2}$; $\log I/C$ croît quand C diminue (Figure 25).

L'ordre de grandeur de la concentration C_1 étant mis à part, nous remarquons qu'il existe une certaine analogie de comportement des deux mélanges argon-néon et xénon-néon.

E) Mélanges hélium-néon.

I - Etude des raies du porteur.

Alors qu'avec les mélanges d'oxygène, d'azote, de xénon et d'argon dans le néon, les courbes obtenues avaient la même allure, il n'en est plus de même quand l'impureté est l'hélium. Pour des concentrations faibles et jusqu'à $C = 10^{-1}$ environ, l'intensité des raies du néon est peu modifiée par la présence d'hélium. Les variations de l'intensité ne deviennent importantes qu'au-dessus de cette limite et sont alors de l'ordre de celles que l'on observe en diminuant la pression dans le cas du néon pur. On a porté sur la figure 26 la courbe donnant la variation de l'intensité de la raie $\lambda = 6096 \text{ \AA}$ du néon en fonction du logarithme de la concentration en hélium (courbe 1). Cette courbe est comparée à celle que l'on a obtenue dans le cas du néon pur en choisissant des valeurs de la pression égales à celles des pressions partielles du néon dans les mélanges néon-hélium étudiés (courbe 2).

Si l'hélium ne jouait aucun rôle, les deux courbes devraient être superposables. On voit sur la figure 26 que l'abaissement d'intensité est, dans le cas des mélanges, un peu supérieur à ce que l'on devrait attendre du seul effet de pression. L'influence de l'hélium est donc faible, le changement de pente de la courbe $I = f(\log C)$ se produisant pour une concentration très élevée :

$$C_1 = 3 \times 10^{-1}$$

II - Etude de l'impureté.

Un certain nombre de raies de l'hélium apparaissent dans le spectre

de la décharge. Nous avons choisi les suivantes :

$$(7) \quad \begin{array}{ll} \lambda = 5015,68 \text{ \AA} & 2^1\text{S} - 3^1\text{P}^0 \\ \lambda = 4921,93 \text{ \AA} & 2^1\text{P}^0 - 4^1\text{D} \end{array}$$

L'intensité $I = f(\log C)$ décroît toujours quand la teneur en hélium diminue et devient négligeable vers 2×10^{-1} (Figure 27). La courbe $\log I = f(\log C)$ est linéaire (Figure 28). Les variations de $\log I/C = f(\log C)$ ne présentent pas l'allure régulière habituelle. Nous observons sur la figure 29 que la droite représentative de cette fonction change de pente vers $C = 2 \times 10^{-1}$ quand l'intensité des raies de l'hélium devient assez faible.

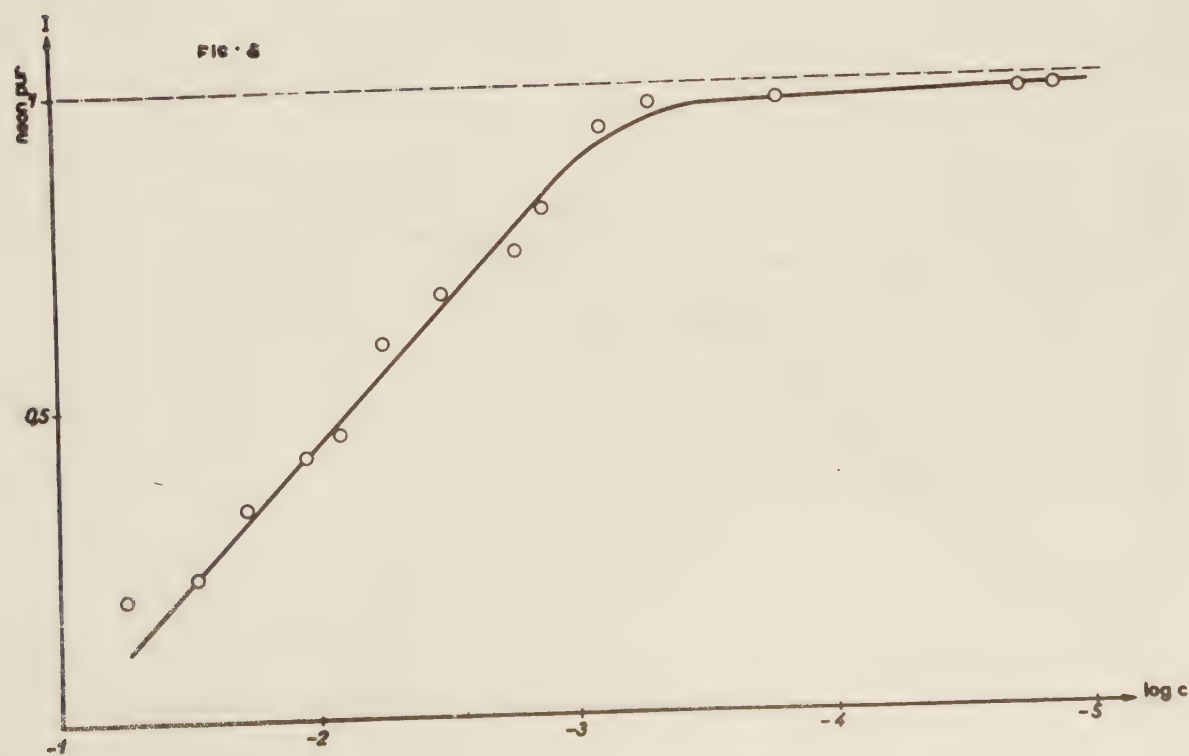
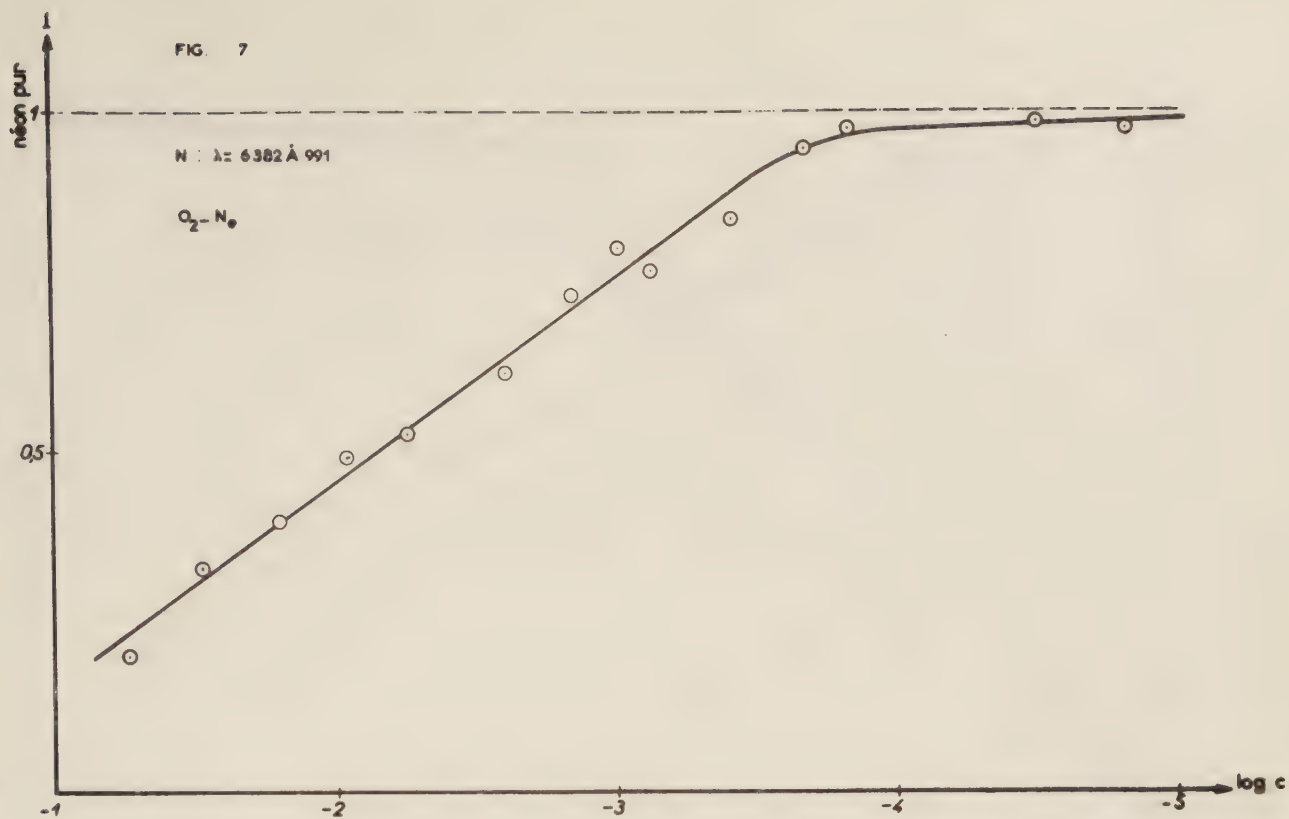
En résumé, puisque la présence d'hélium ne modifie que très peu l'émission propre du néon, c'est que cet élément ne doit pas jouer un rôle important dans les mécanismes d'excitation et d'ionisation tant que sa concentration est relativement faible.

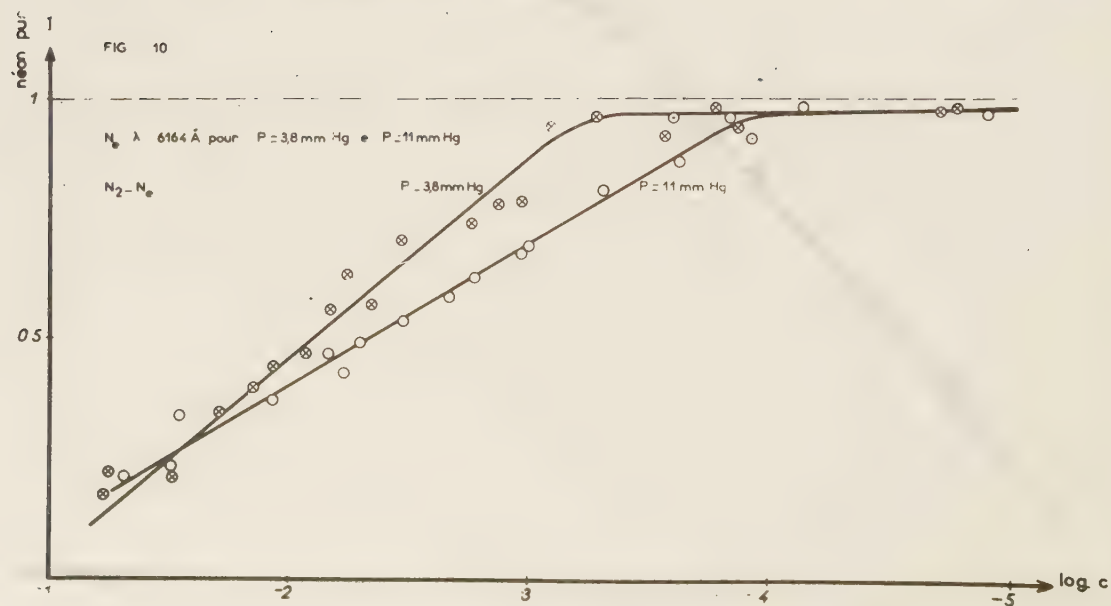
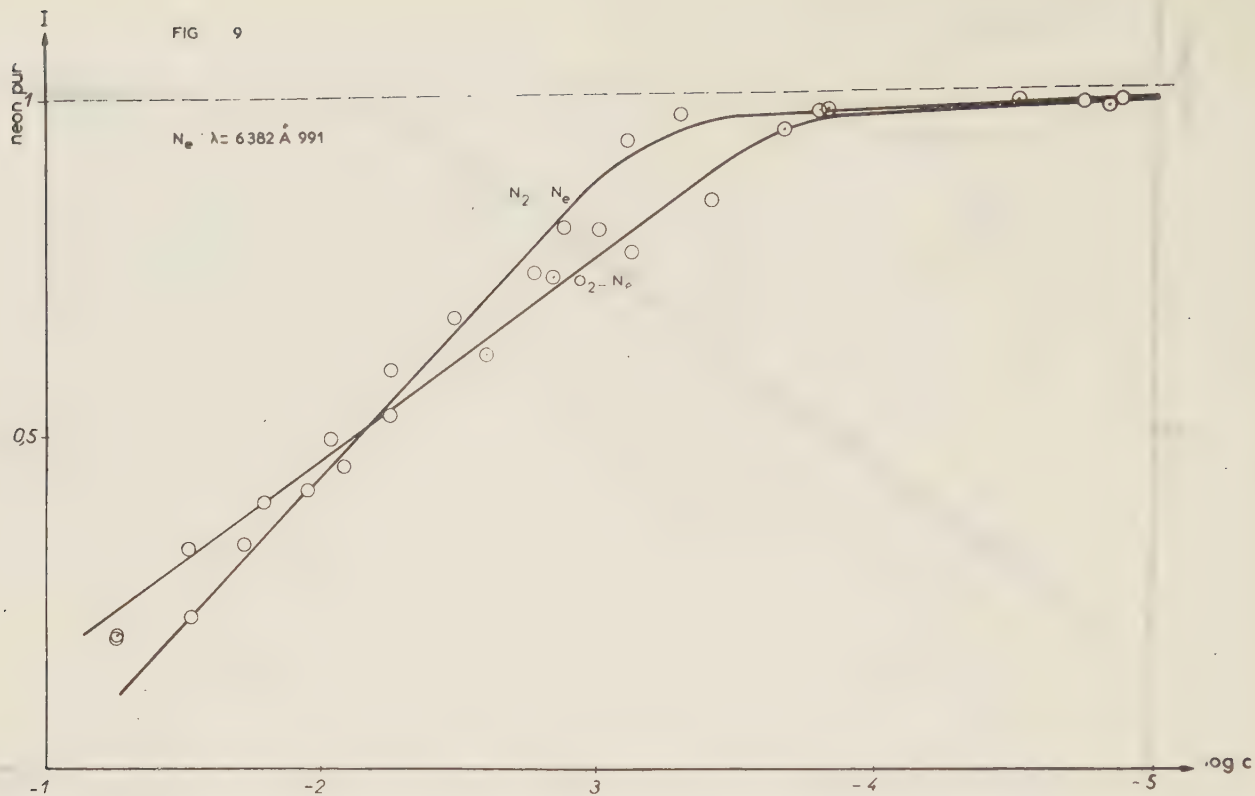
Or, le potentiel d'ionisation de l'hélium est le seul parmi ceux des gaz étudiés à être supérieur à celui du néon (tableau I). Il est donc probable que la concentration des ions He^+ est extrêmement faible sauf si cet élément se trouve en forte proportion dans le mélange. On en déduit que si les ions de l'impureté ont une grande influence sur l'émission du gaz porteur, on devrait constater, pour les raies de l'hélium dans les mélanges à faible teneur de néon, une évolution analogue à celle qui a déjà été décrite pour les raies du néon quand ce gaz contient de l'oxygène, de l'azote ou du xénon.

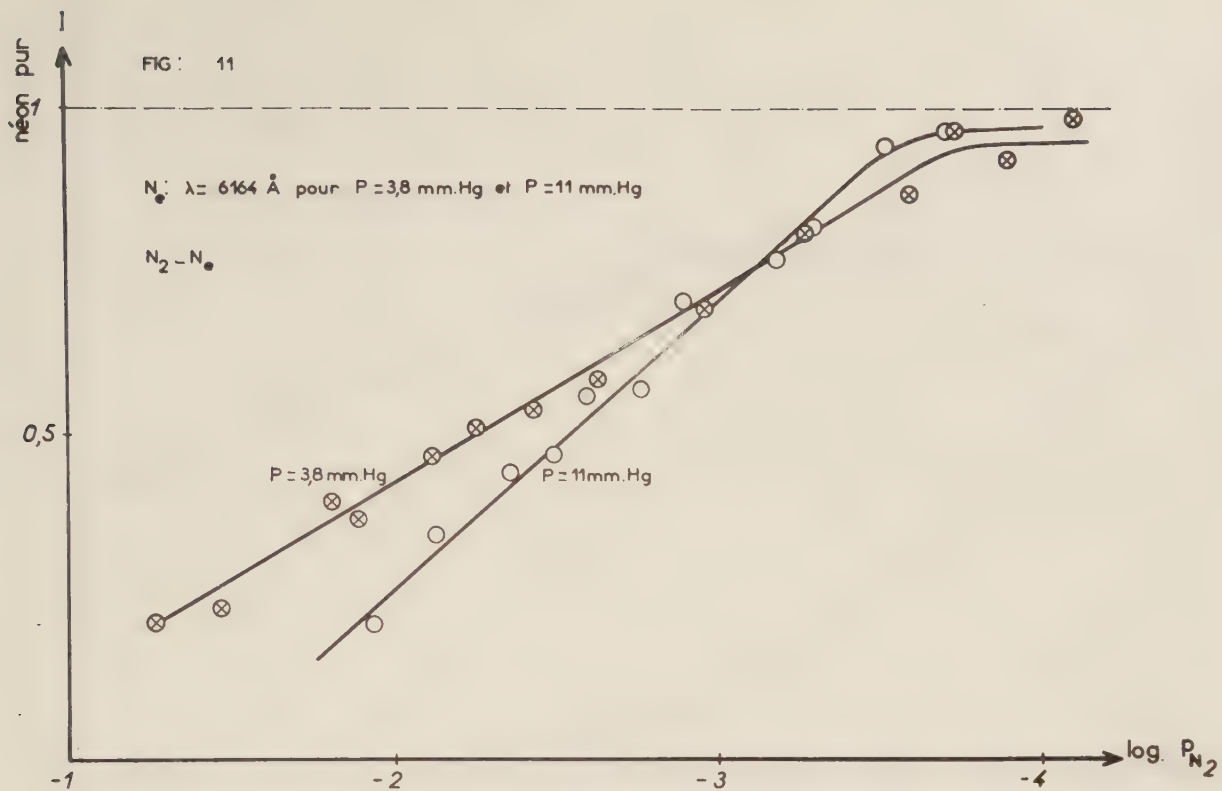
C'est pourquoi les mélanges néon-hélium ont été étudiés dans la suite.

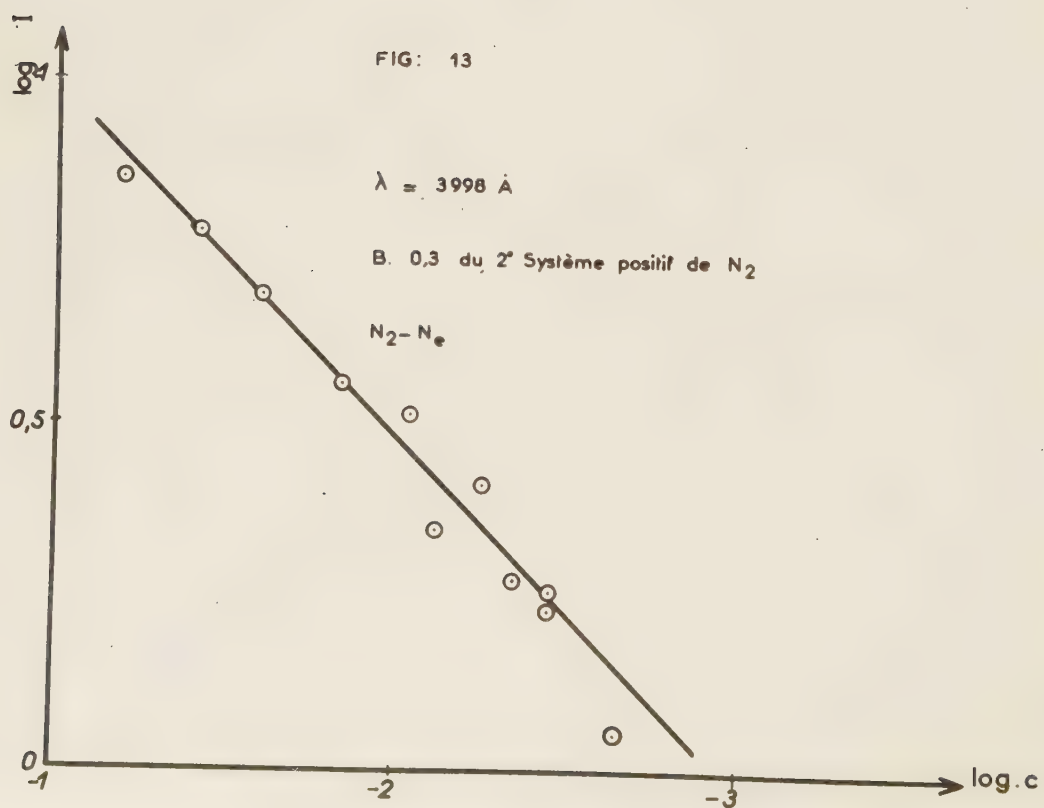
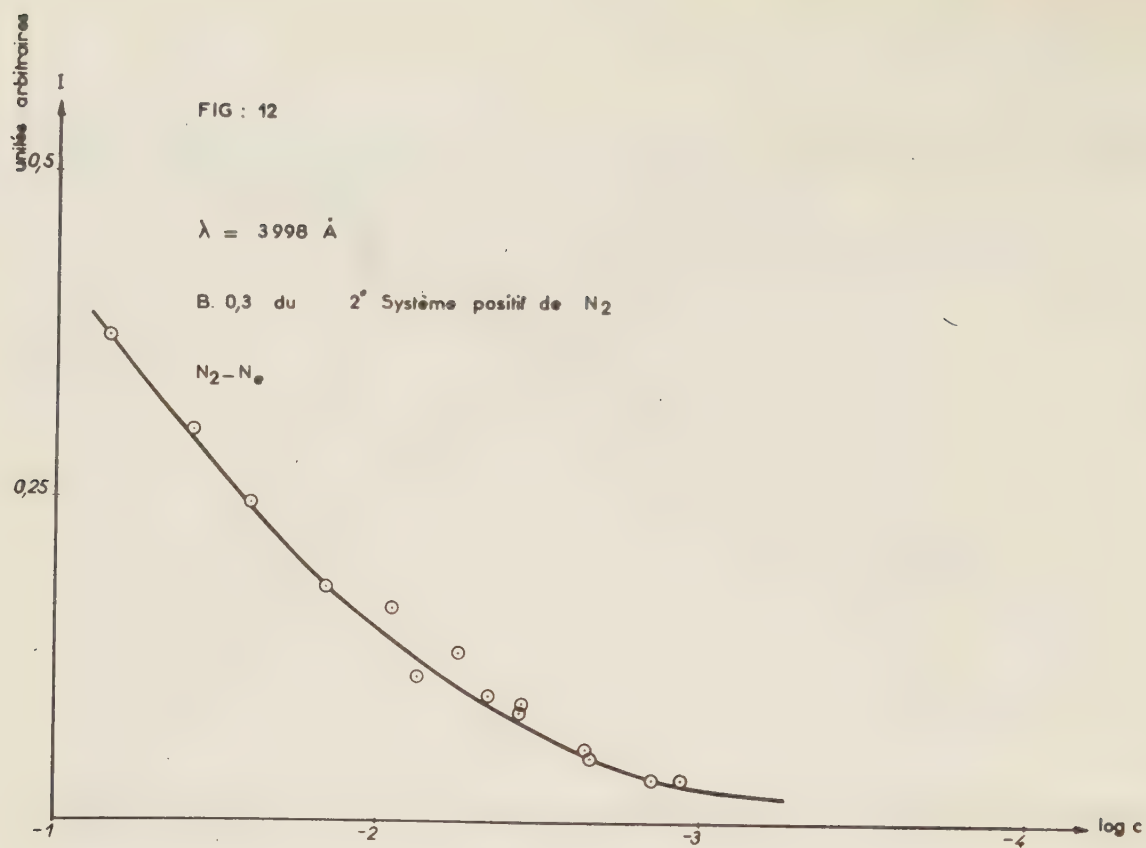
Tableau I

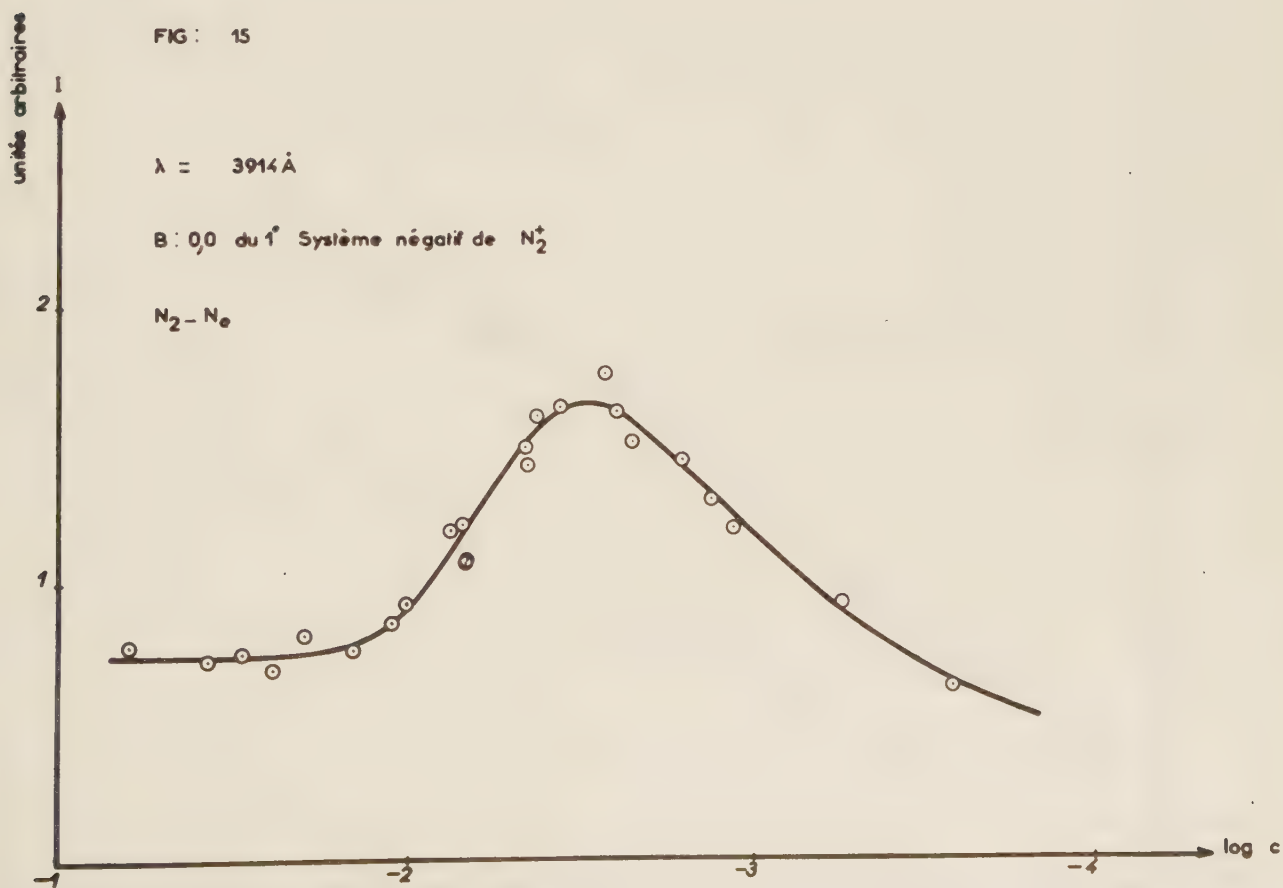
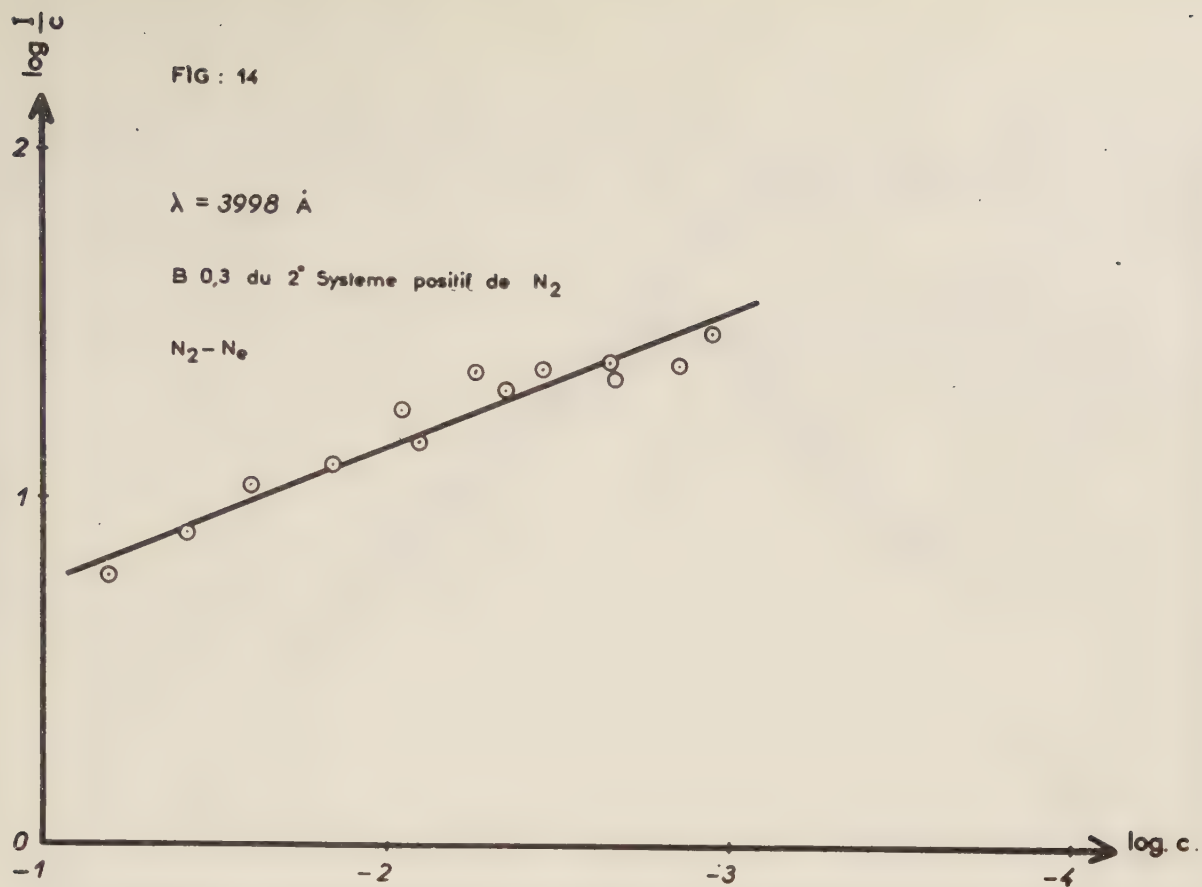
Gaz	Pot. d'ionisation	Pot. métastable
O_2	$12,075 \pm 0,01 \text{ eV}$	1,0 - 1,8
N_2	15,580	6,15 $\text{A}^3\Sigma_u^+$ 8,58 $^1\Pi_g$
Ne	21,559	16,6 - 16,7
Xe	12,127	8,4 ?
He	24,580	19,8 - 20,7
A	15,755	11,5 - 11,7
Kr	13,996	9,91

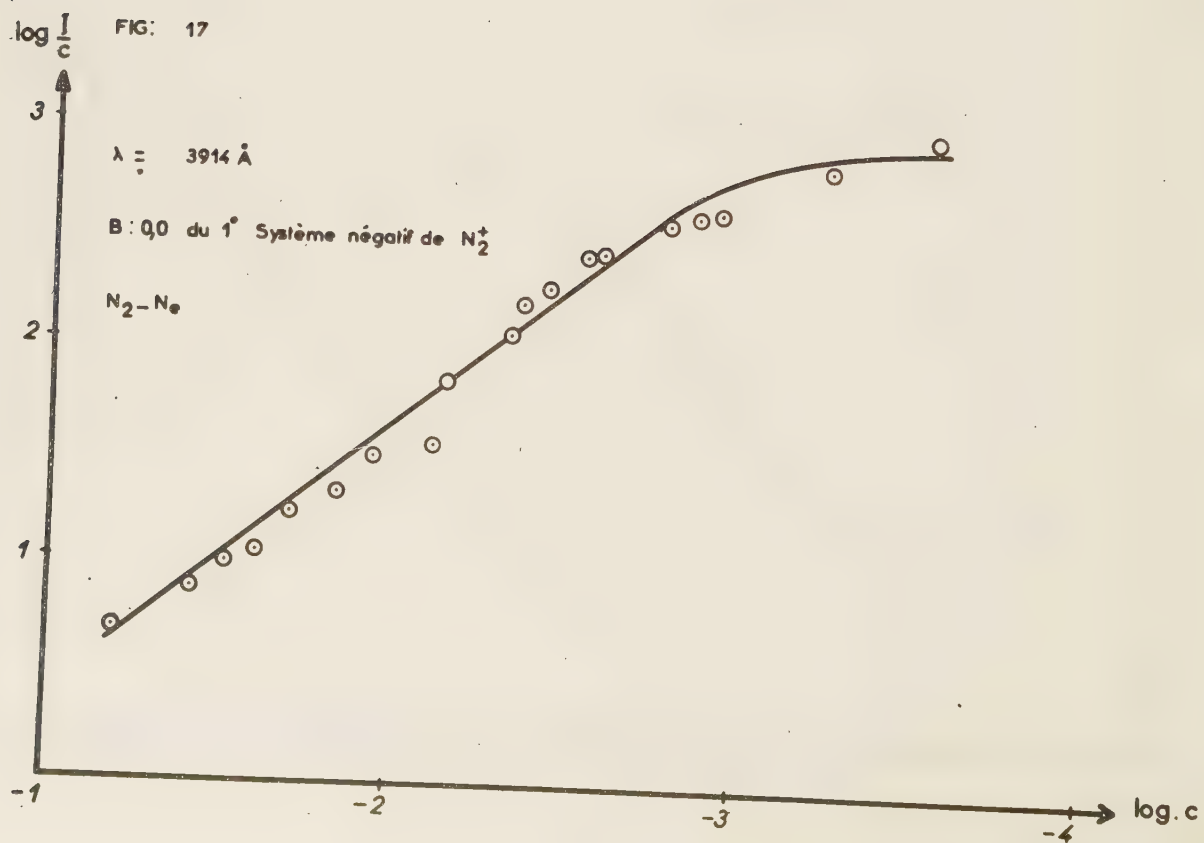
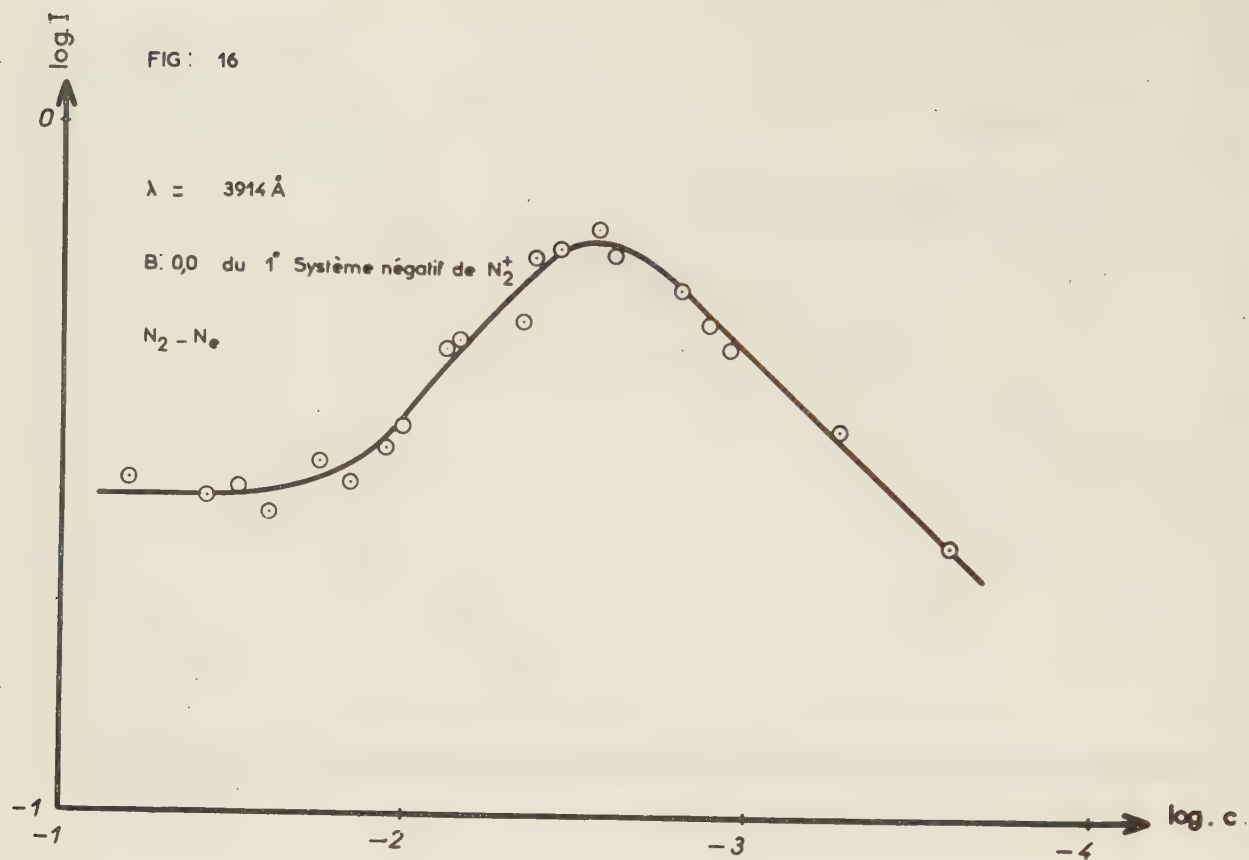


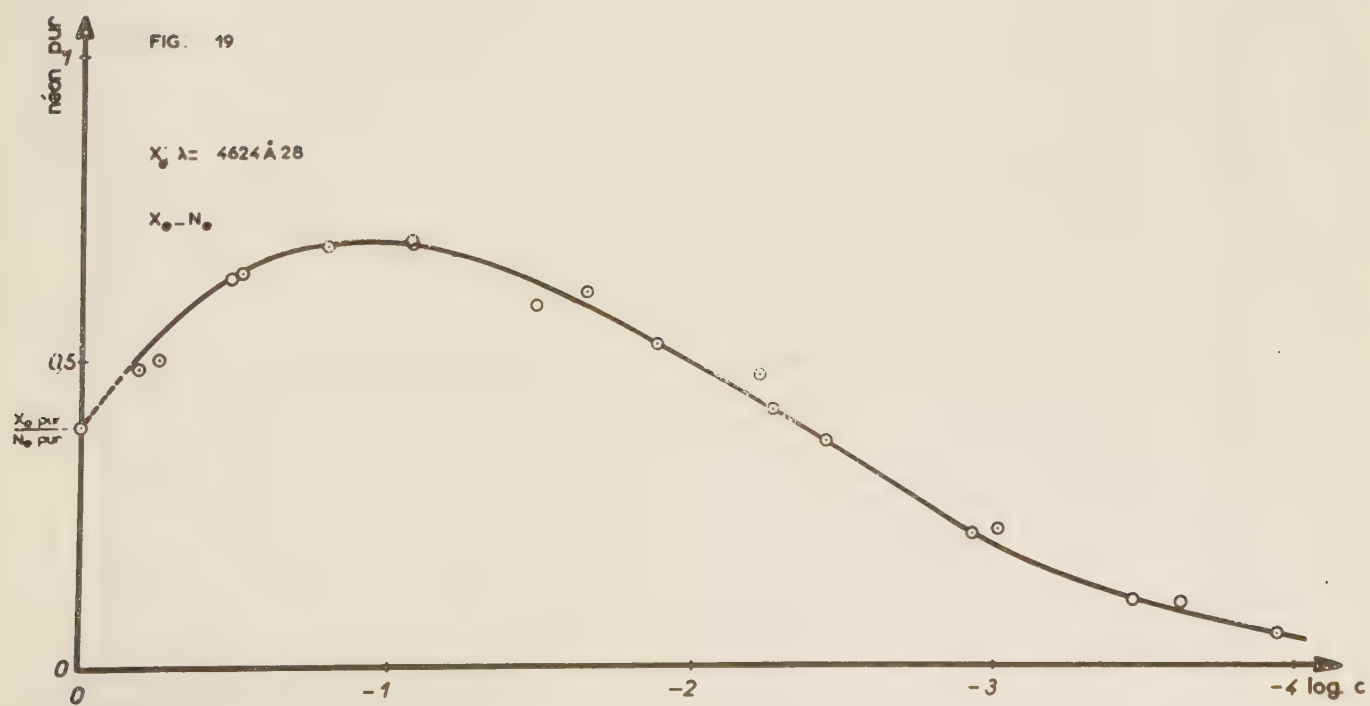
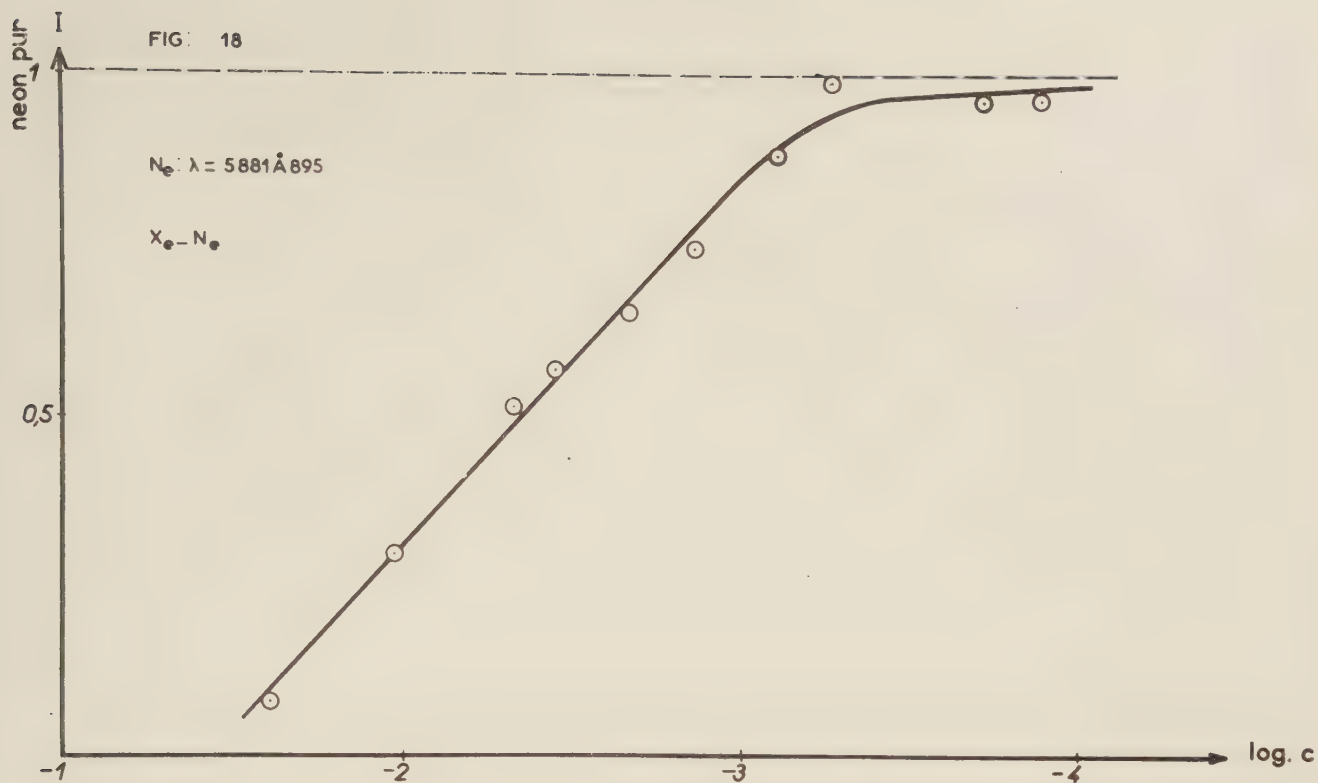


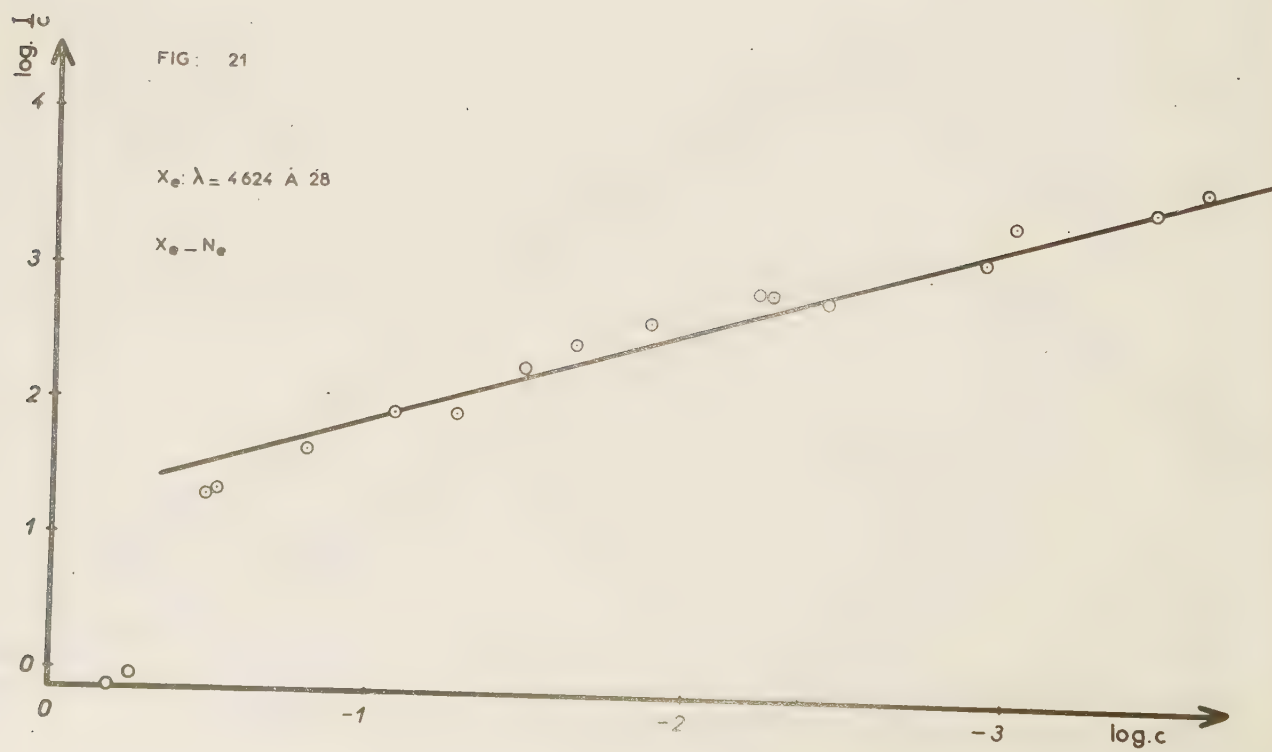
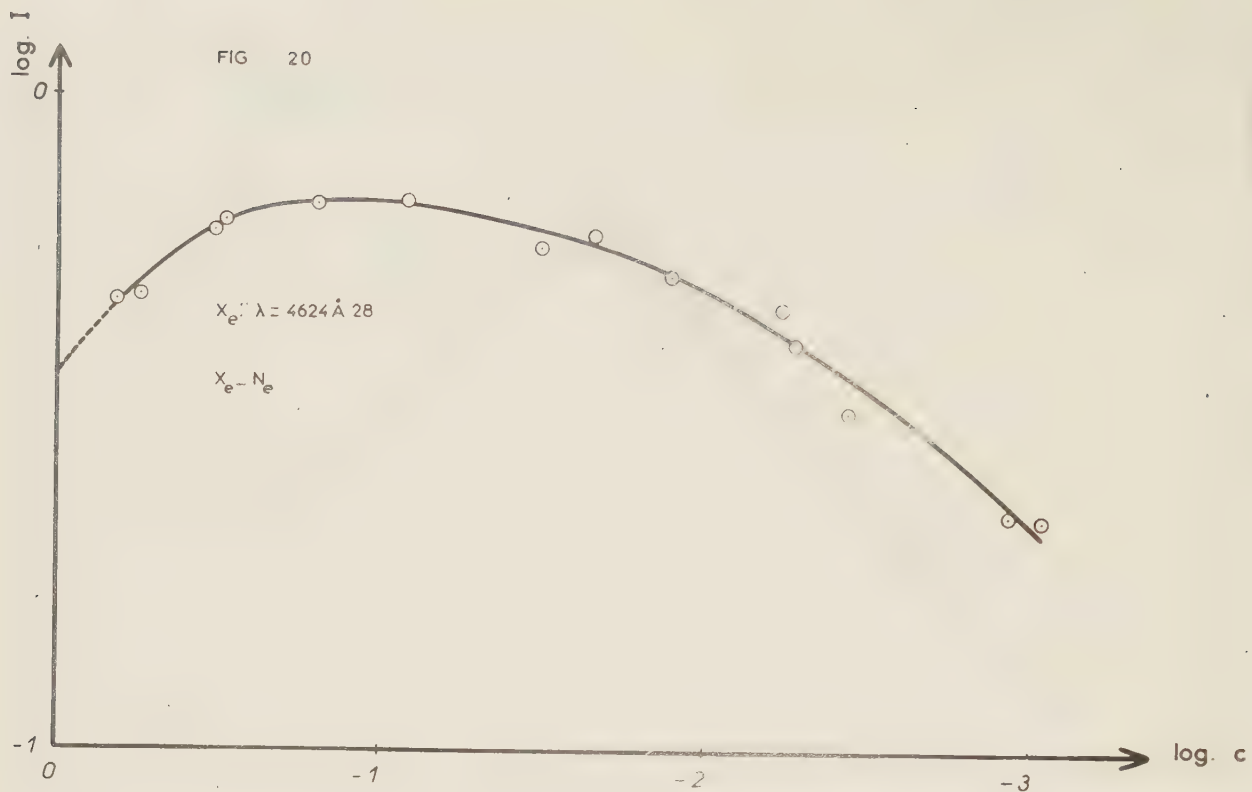


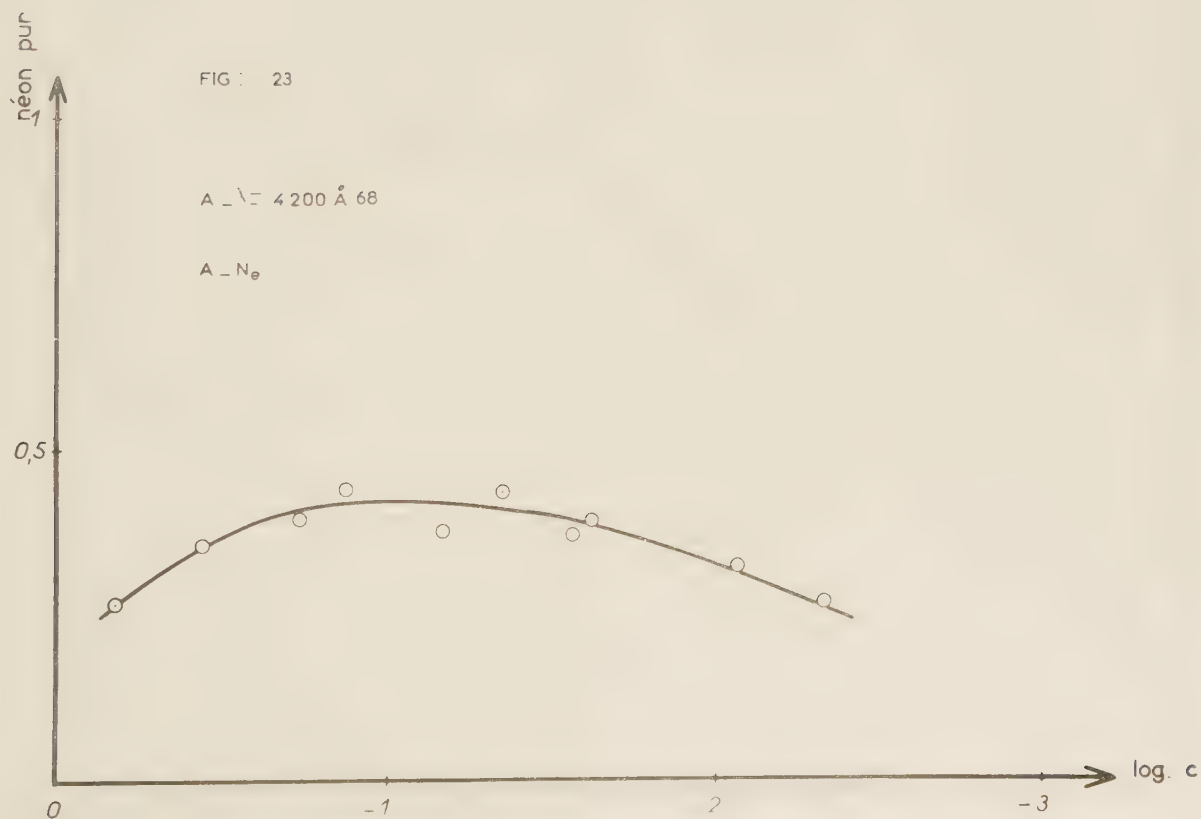
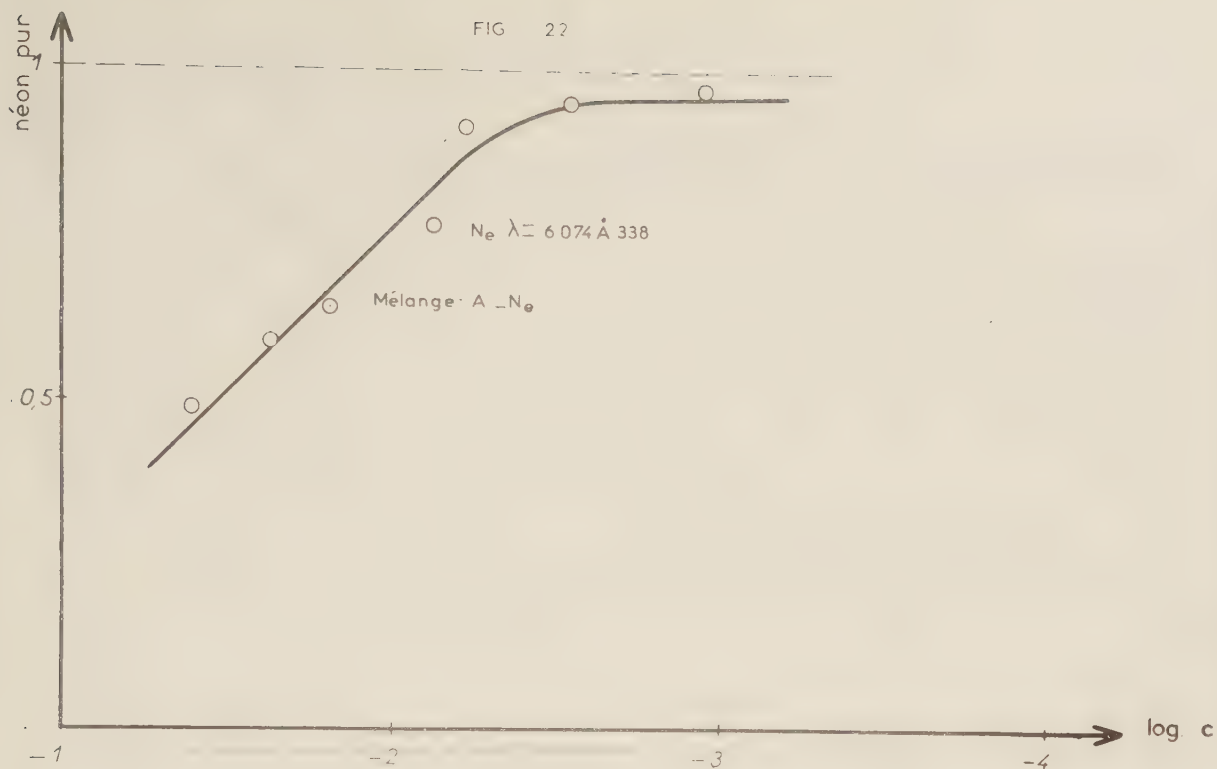


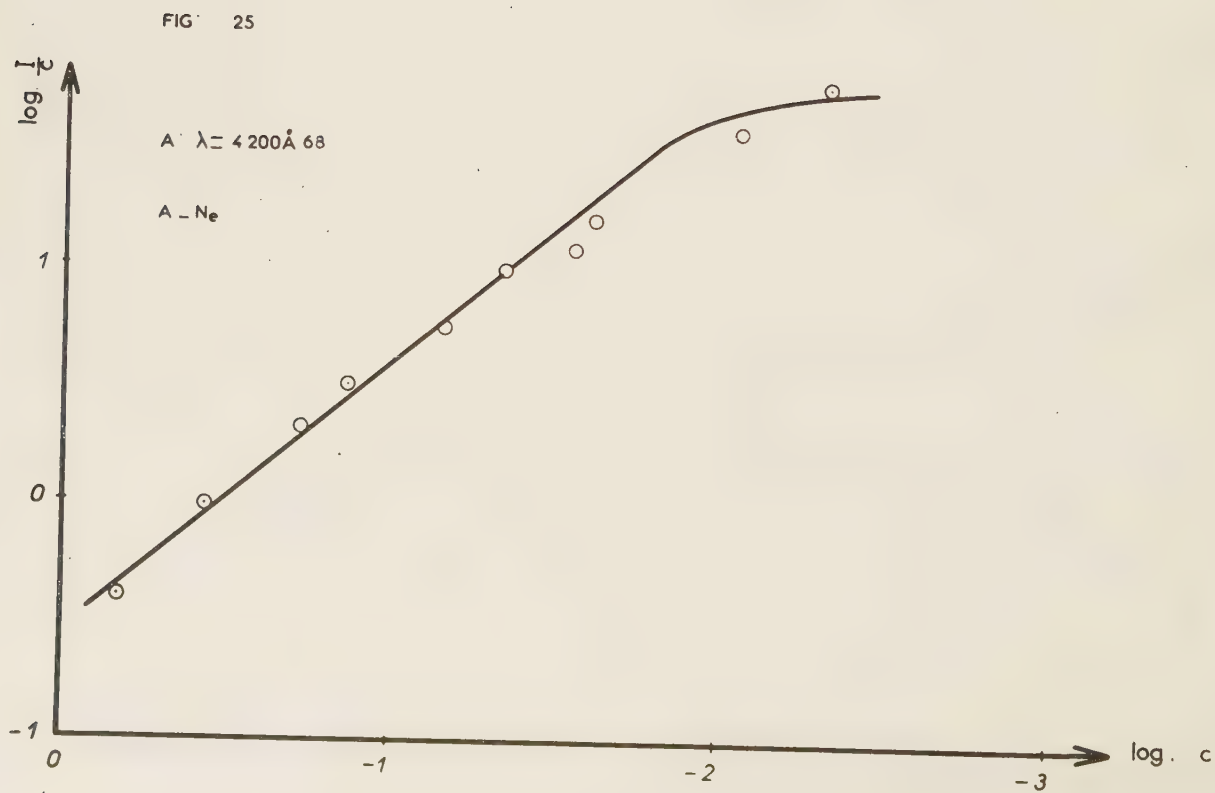
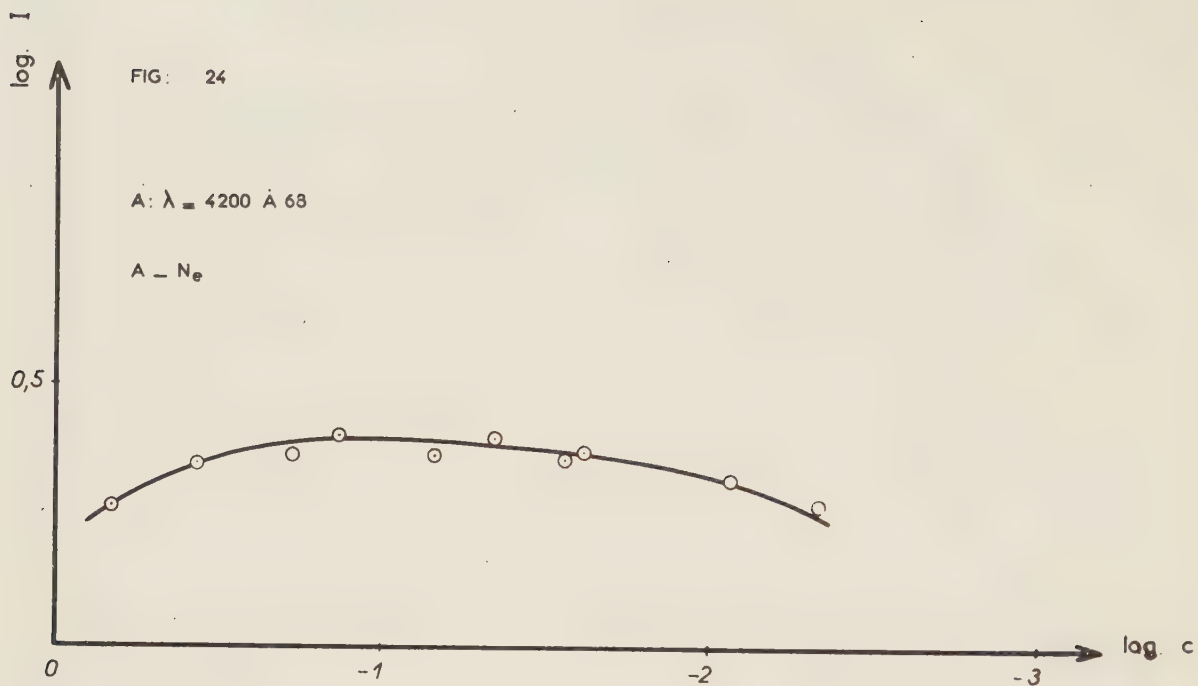


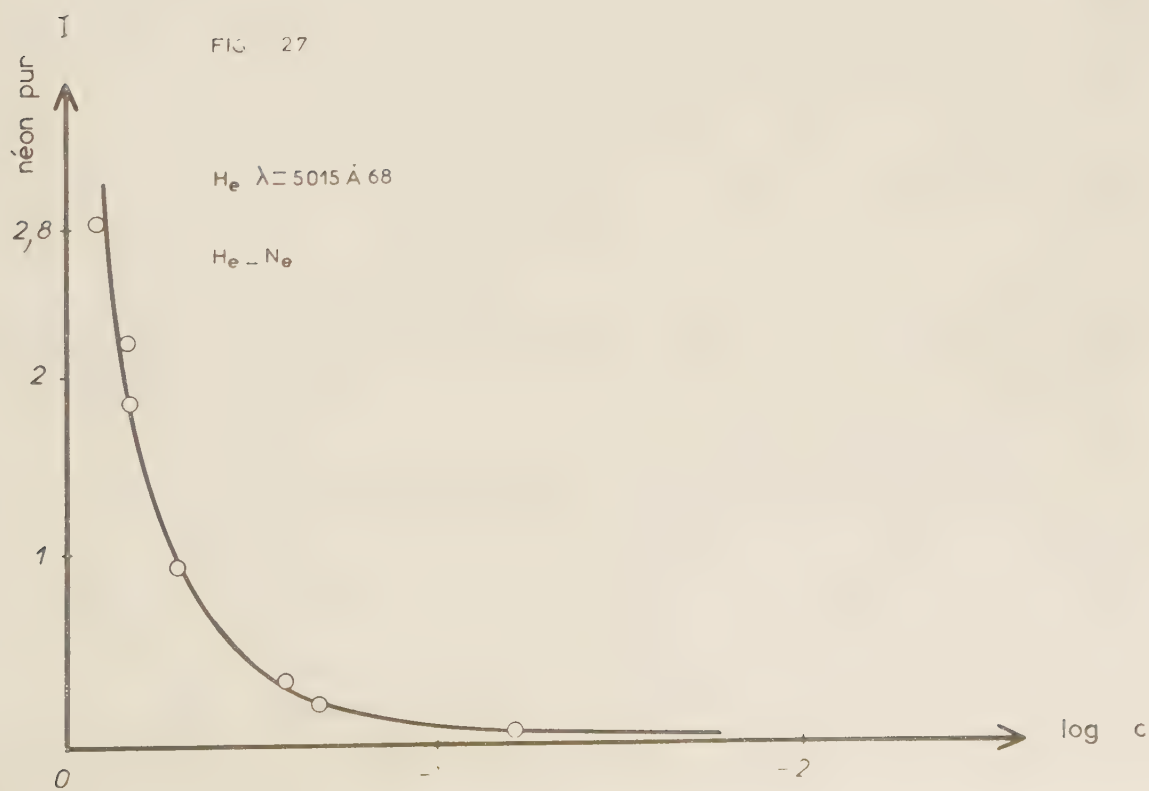
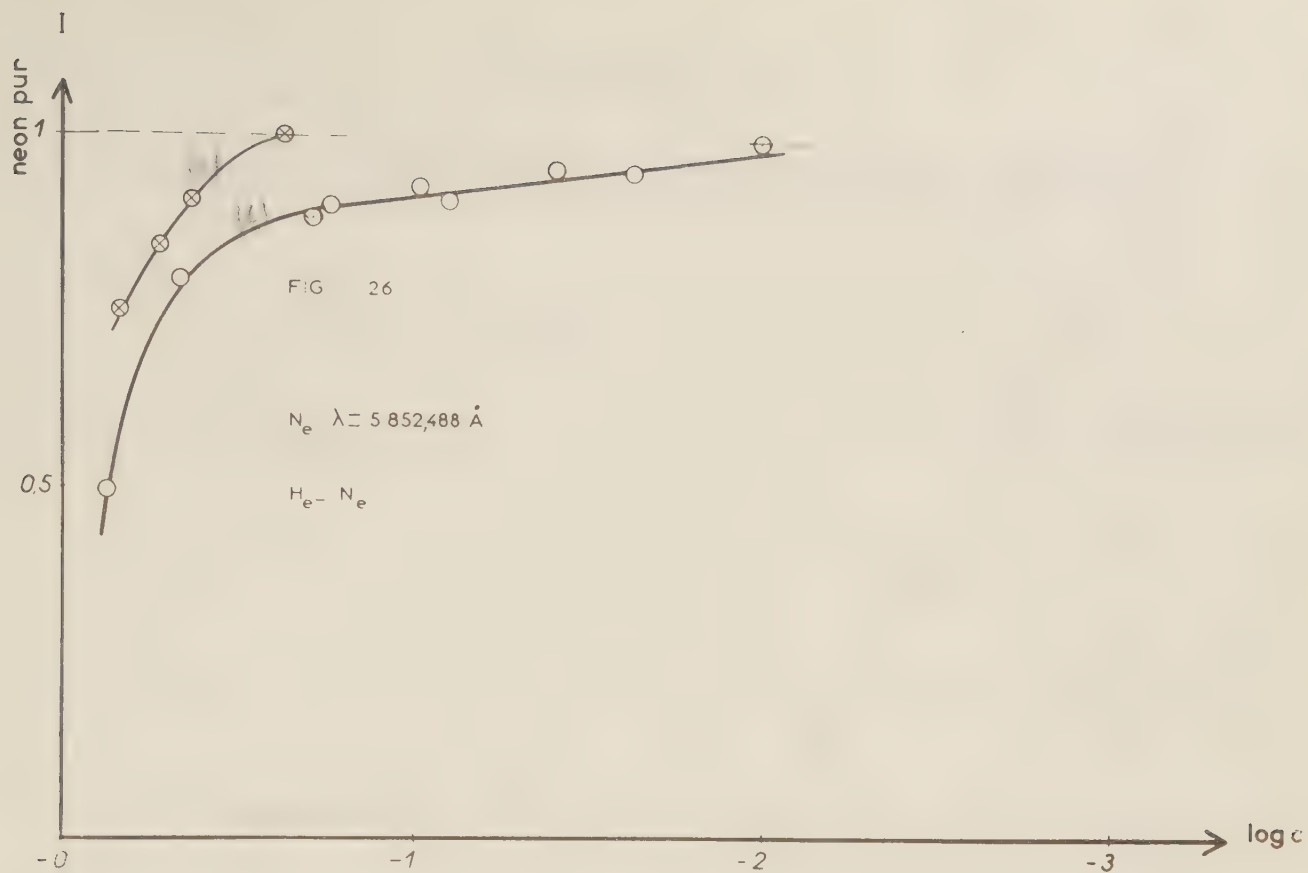


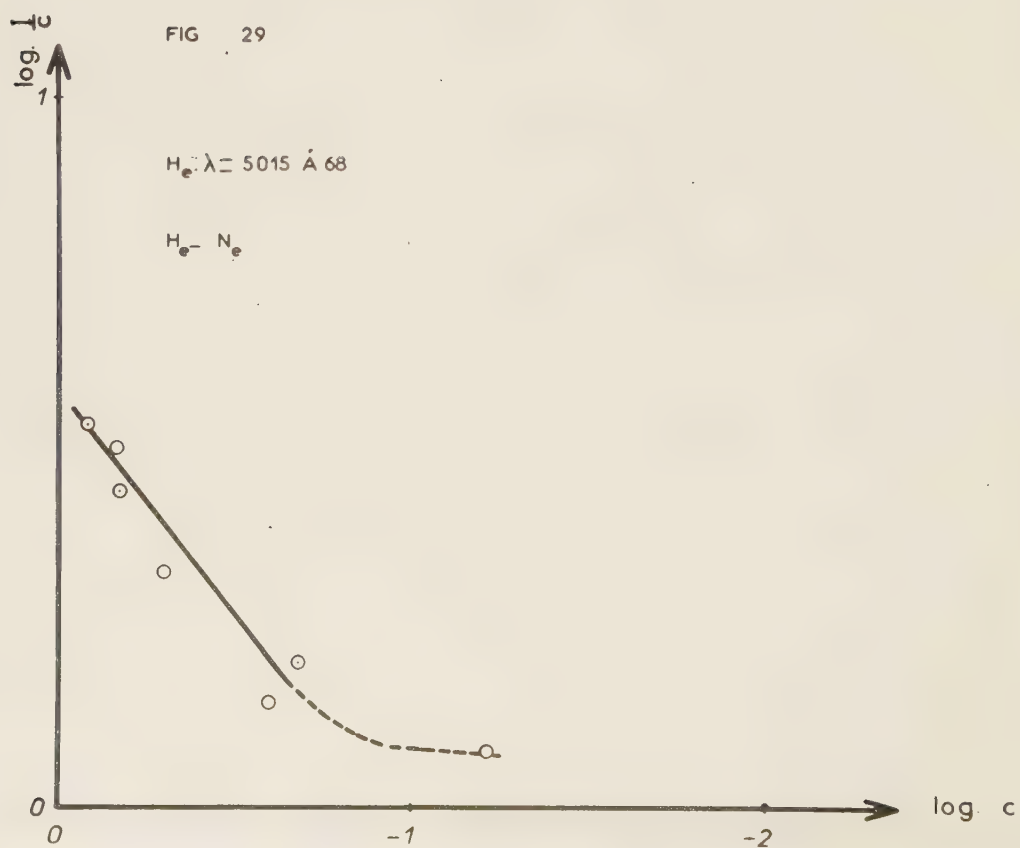
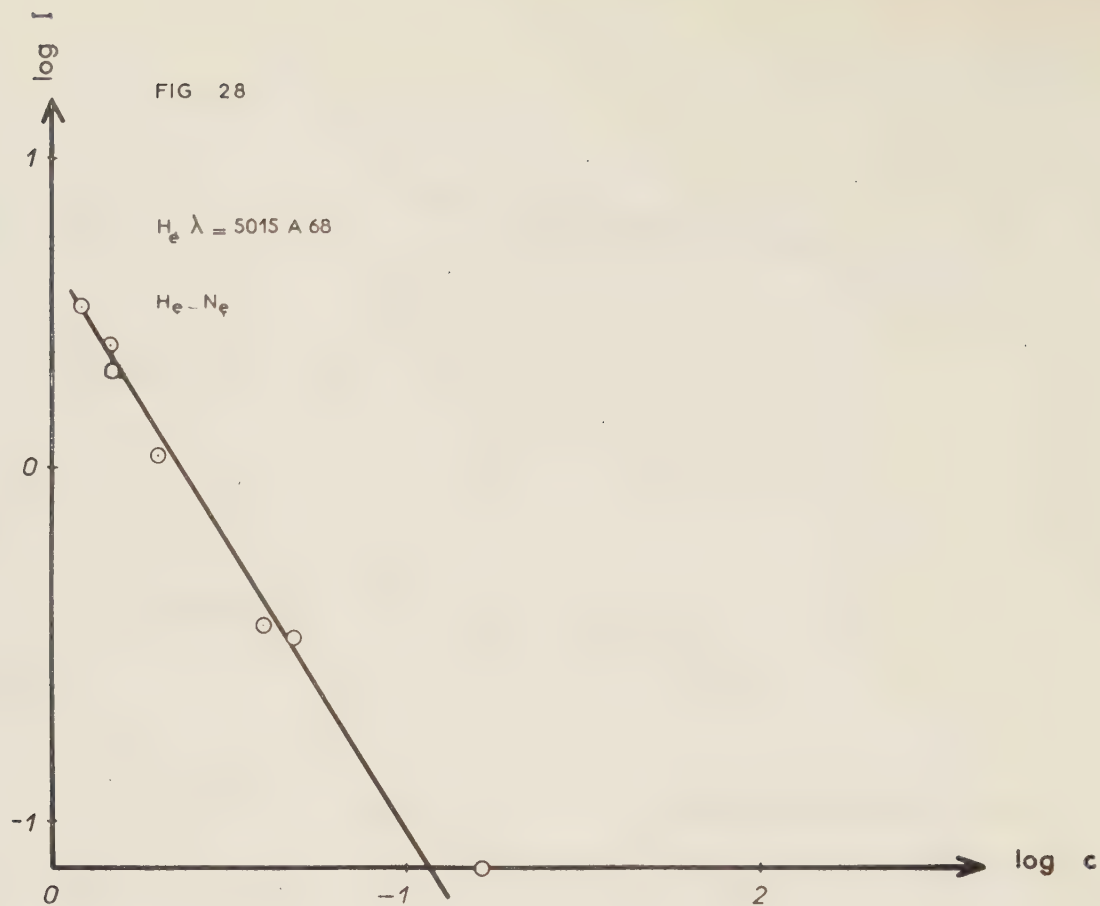












CHAPITRE II

MELANGES CONTENANT L'HELIUM COMME GAZ PORTEUR

A) Mélanges néon-hélium.

Nous utilisons la même pression totale que dans le cas où le néon était le gaz porteur :

$$p = 3,8 \text{ mm Hg}$$

I - Etude des raies de l'hélium.

Les courbes $I = f(\log C)$ obtenues pour les raies de l'hélium les plus intenses et les mieux séparées :

$$(7) \quad \begin{array}{ll} \lambda = 5875,62 \text{ \AA} & 2^3 \text{ P}^0 - 3^3 \text{ D} \\ \lambda = 5015,68 \text{ \AA} & 2^1 \text{ S} - 3^1 \text{ P}^0 \end{array}$$

sont identiques à celles obtenues précédemment lorsque l'oxygène, l'azote et le xénon étaient les impuretés et le néon le porteur, comme l'on devait s'y attendre (Figure 30). Toutefois, le changement de pente a lieu pour une concentration C_1 très supérieure à celle obtenue dans les cas précédents :

$$C_1 = 1,5 \times 10^{-2}$$

II - Etude de l'impureté.

Nous avons choisi les deux raies du néon :

$$(7) \quad \begin{array}{ll} \lambda = 6074,338 \text{ \AA} & 3 \text{ s } 2^0 - 3 \text{ p } 6 \\ \lambda = 6029,997 \text{ \AA} & 3 \text{ s } 2^0 - 3 \text{ p } 9 \end{array}$$

La fonction $I = f(\log C)$ décroît de la même manière pour les deux raies étudiées quand C diminue (Figure 31) et la courbe $\log I = f(\log C)$ est à peu près une droite (Figure 32).

On trouve que la courbe $\log \frac{I}{C} = f(\log C)$ est également une droite et que $\log \frac{I}{C}$ augmente quand la concentration décroît (Figure 33).

Ces mélanges comparés aux autres, présentent les caractéristiques suivantes :

- l'ordre de grandeur de C_1 est très différent et C_1 est beaucoup plus élevé,

- l'intensité des raies de l'impureté diminue avec sa concentration,

- le taux d'excitation augmente quand la concentration décroît.

Les résultats ci-dessus étant sensiblement différents de ceux fournis par les mélanges précédemment étudiés, nous ont amené à nous demander s'ils étaient spécifiques de l'hélium utilisé comme porteur. Aussi avons-nous introduit d'autres impuretés dans ce gaz.

B) Mélanges azote-hélium.

I - Etude des raies de l'hélium.

Nous avons choisi les quatre raies de l'hélium suivantes :

$$(7) \quad \begin{array}{ll} \lambda = 4921,93 \text{ \AA} & 2^1P^o - 4^1D \\ \lambda = 4713,14 \text{ \AA} & 2^3P^o - 4^3S \\ \lambda = 3888,65 \text{ \AA} & 2^3S - 3^3P^o \\ \lambda = 5015,68 \text{ \AA} & 2^1S - 3^1P^o \end{array}$$

Entre les concentrations $C = 2 \times 10^{-1}$ et $C = 7 \times 10^{-5}$, la variation de l'intensité en fonction de $\log C$ n'est pas aussi linéaire que précédemment et la pente est plus faible, le coude moins net se présente pour $C_1 = 7 \times 10^{-5}$ environ pour les quatre raies.

Les courbes obtenues sont sensiblement les mêmes pour les raies $\lambda = 3888,65 \text{ \AA}$ et $\lambda = 5015,68 \text{ \AA}$ d'une part (Figure 34) et pour les raies $\lambda = 4921,93 \text{ \AA}$ et $\lambda = 4713,14 \text{ \AA}$ d'autre part (Figure 34 bis). Il est possible que la différence apparaissant entre les deux groupes de courbes soit due au fait que les fonctions d'excitation des raies S - P ne sont pas les mêmes que celles des raies P - D et P - S. Cette différence est peut-être liée aussi aux énergies des niveaux supérieurs des transitions qui sont voisines pour les raies appartenant à chacun des deux groupes.

$$\left\{ \begin{array}{ll} 3^3P^o & 22,91 \text{ eV} \\ 3^1P^o & 22,99 \text{ eV} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{ll} 4^1D & 23,63 \text{ eV} \\ 4^3S & 23,49 \text{ eV} \end{array} \right.$$

On constate enfin que C_1 est très différente suivant que l'on introduit

dans l'hélium du néon ou de l'azote..

$$\begin{aligned} C_1 &= 1,5 \times 10^{-2} && \text{pour le néon} \\ C_1 &= 7 \times 10^{-3} && \text{pour l'azote.} \end{aligned}$$

II - Etude des bandes de l'impureté.

Nous avons examiné les mêmes bandes des molécules N_2 et N_2^+ que dans le cas des mélanges azote-néon et les résultats obtenus sont analogues.

a) Bande (0, 3) du 2e système positif de N_2 . L'intensité de l'arête $\lambda = 3998 \text{ \AA}$ décroît constamment avec la concentration en azote (Figure 35). Les courbes $\log I = f(\log C)$ et $\log I/C = f(\log C)$ sont toutes deux des droites (Figures 36 et 37) et $\log I/C$ croît quand C diminue.

b) Bande (0, 0) du 1er système négatif de N_2^+ . L'intensité passe par un maximum, plus large que dans le cas des mélanges azote-néon, et qui a lieu pour une concentration plus élevée $C = 2 \times 10^{-2}$ (Figure 38). La fonction $\log I = f(\log C)$ est représentée par la figure 39. La courbe $\log I/C = f(\log C)$ est linéaire entre $C = 3 \times 10^{-1}$ et $C = 10^{-4}$; on observe ensuite un palier. Enfin $\log I/C$ augmente quand C décroît (Figure 40).

Ainsi, l'azote se comporte d'une manière semblable dans le néon et dans l'hélium.

C) Mélanges argon-hélium.

I - Etude des raies du porteur.

Nous avons considéré les deux raies de l'hélium suivantes :

$$\begin{aligned} (7) \quad \lambda &= 5015,68 \text{ \AA} && 2^1S - 3^1P^0 \\ \lambda &= 4713,14 \text{ \AA} && 2^3P^0 - 4^3S \end{aligned}$$

Les courbes $I = f(\log C)$ sont identiques pour ces raies et $C_1 = 5 \times 10^{-3}$ (Figure 41).

II - Etude des raies de l'impureté.

Nous avons examiné la variation de l'intensité des deux raies de l'argon émises dans le spectre visible.

$$\begin{aligned} (7) \quad \lambda &= 4158,59 \text{ \AA} && 4s I^0 - 5p5 \\ \lambda &= 4200,68 \text{ \AA} && 4s I^0 - 5p2 \end{aligned}$$

La courbe $I = f(\log C)$ présente un maximum très plat pour une concentration assez élevée :

$$C = 5 \times 10^{-2} \quad (\text{Figure 42})$$

Il en est de même de la courbe $\log I = f(\log C)$ (Figure 43), $\log \frac{I}{C}$ varie linéairement en fonction de $\log C$ et augmente quand la concentration en argon décroît. Au-delà de $C = 3 \times 10^{-3}$, on observe un palier (Figure 44).

Le comportement de l'argon dans l'hélium est tout à fait comparable à celui de l'argon dans le néon, qui est lui-même voisin de celui du xénon dans le néon.

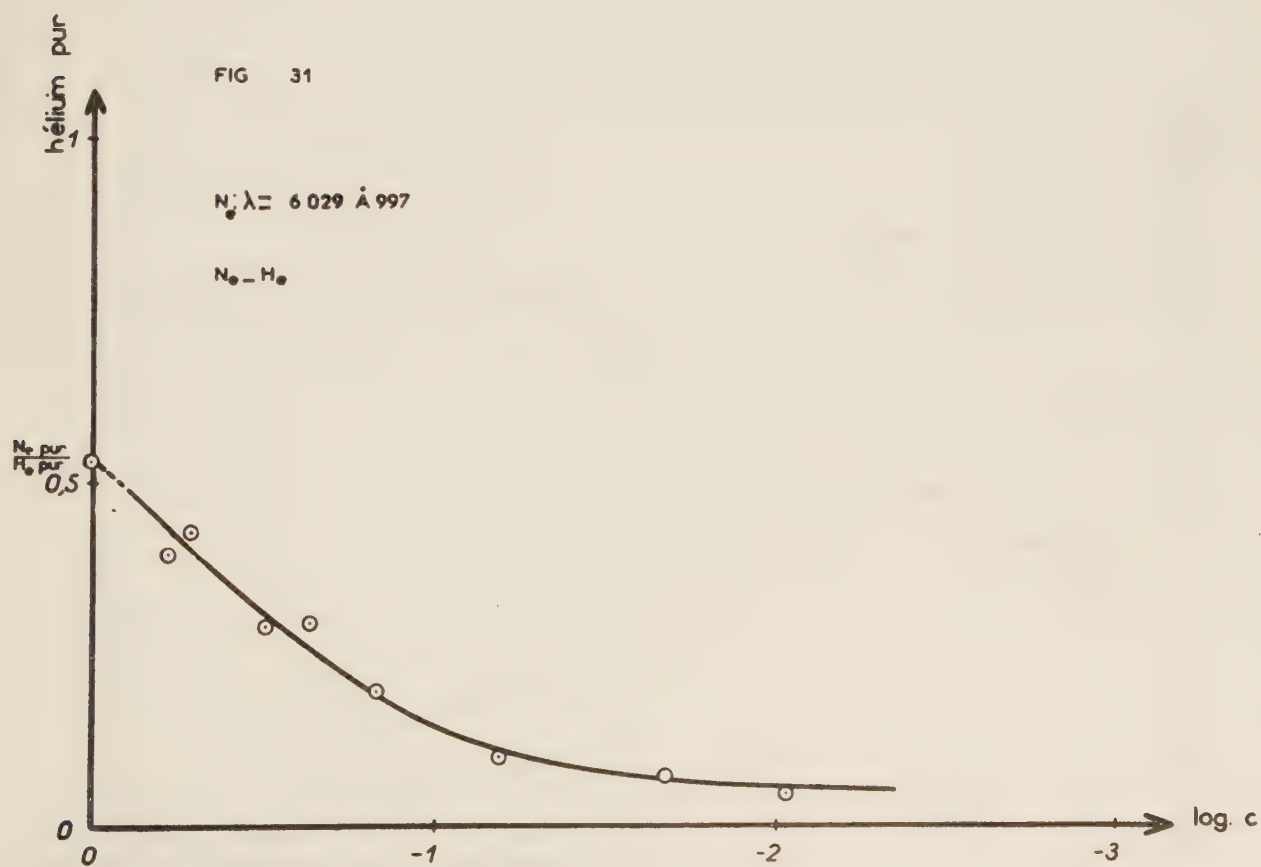
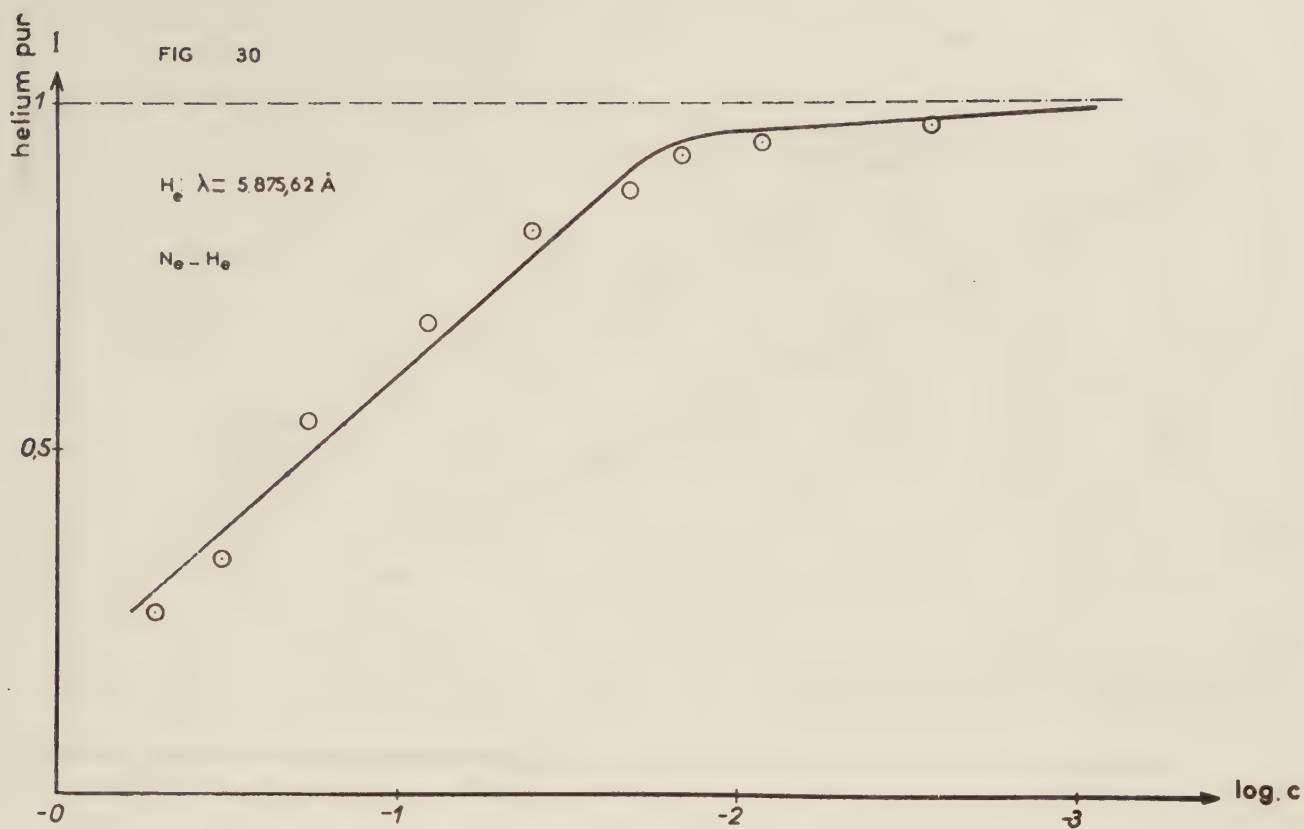
De plus, pour les mélanges argon-hélium et argon-néon les concentrations C_1 sont du même ordre de grandeur.

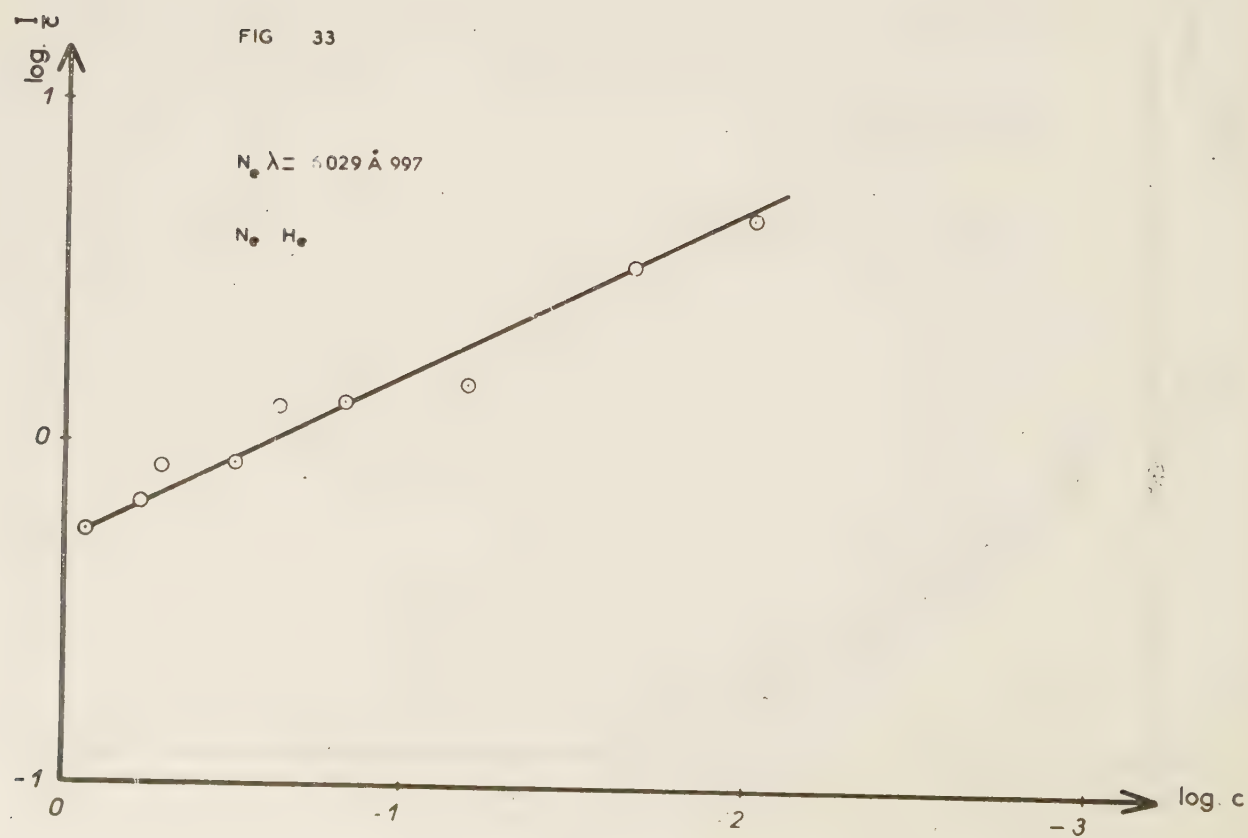
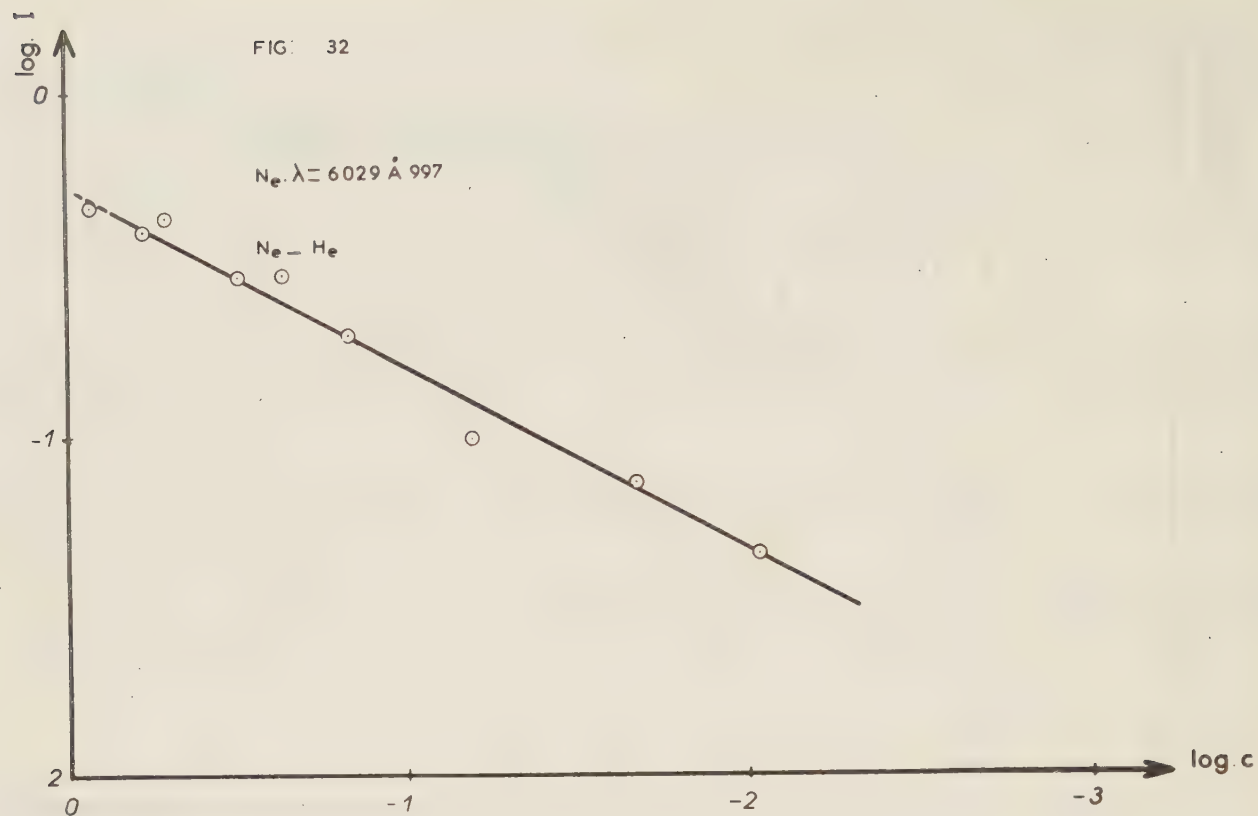
Il ressort de l'ensemble de ces résultats que nous pouvons établir un parallèle entre divers mélanges et les classer en deux groupes tels que :

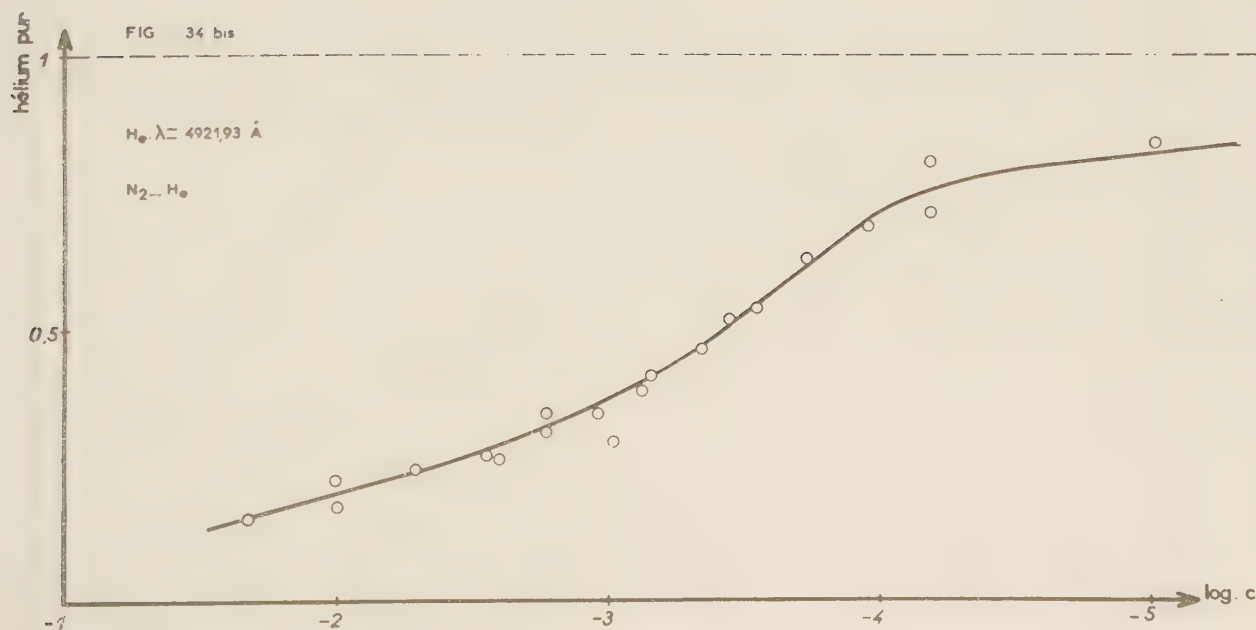
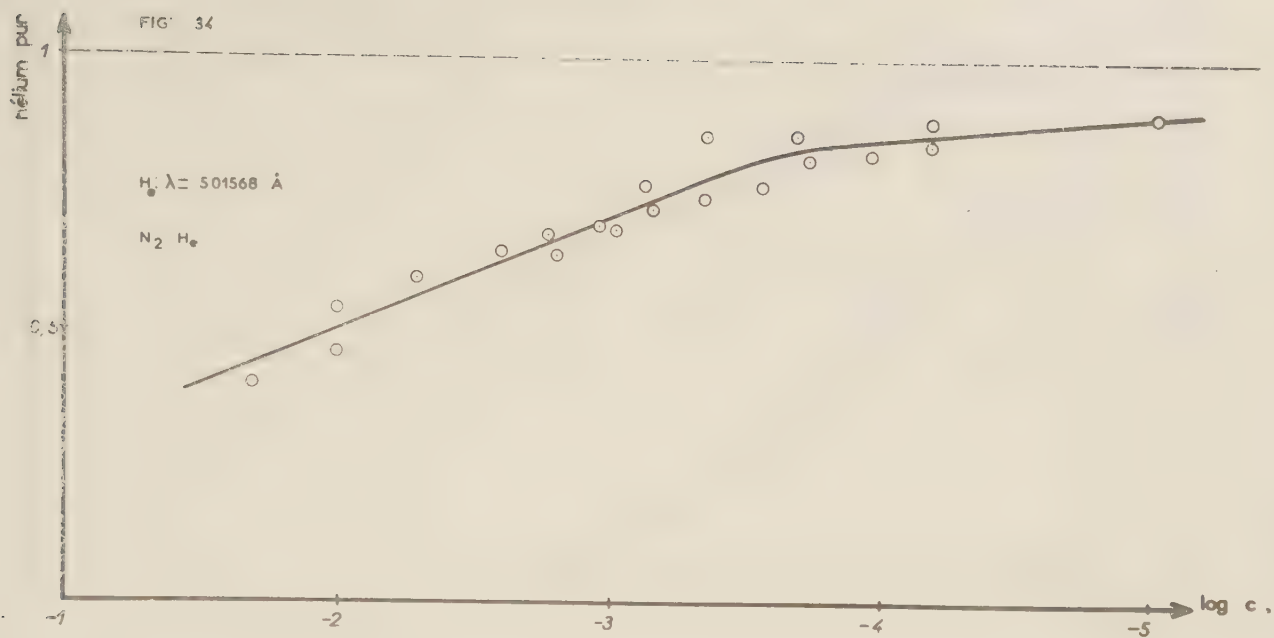
$$\begin{cases} A - He \\ A - Ne \\ Xe - Ne \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} N_2 - Ne \\ N_2 - He \end{cases}$$

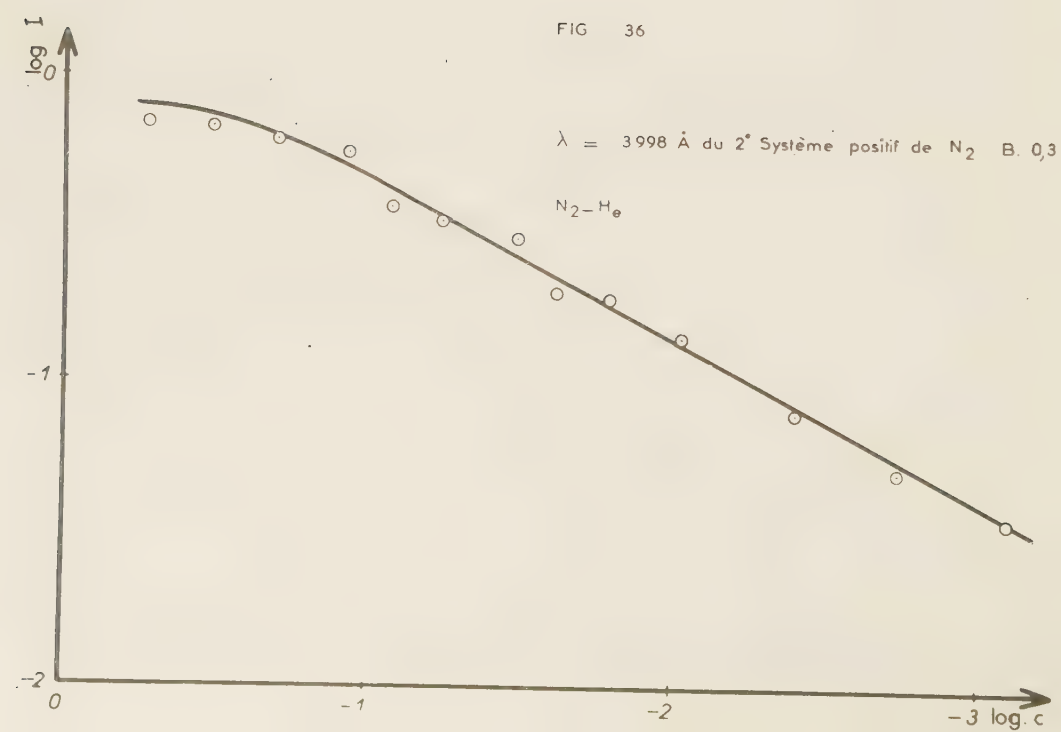
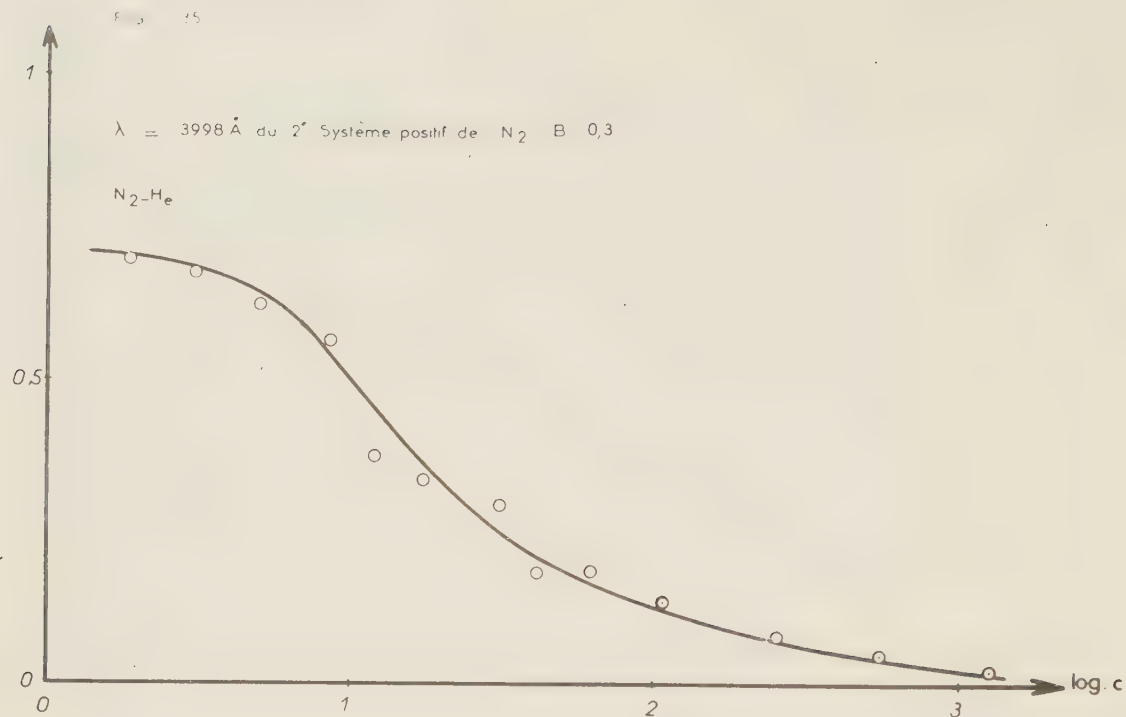
les mélanges néon-hélium étant mis à part.

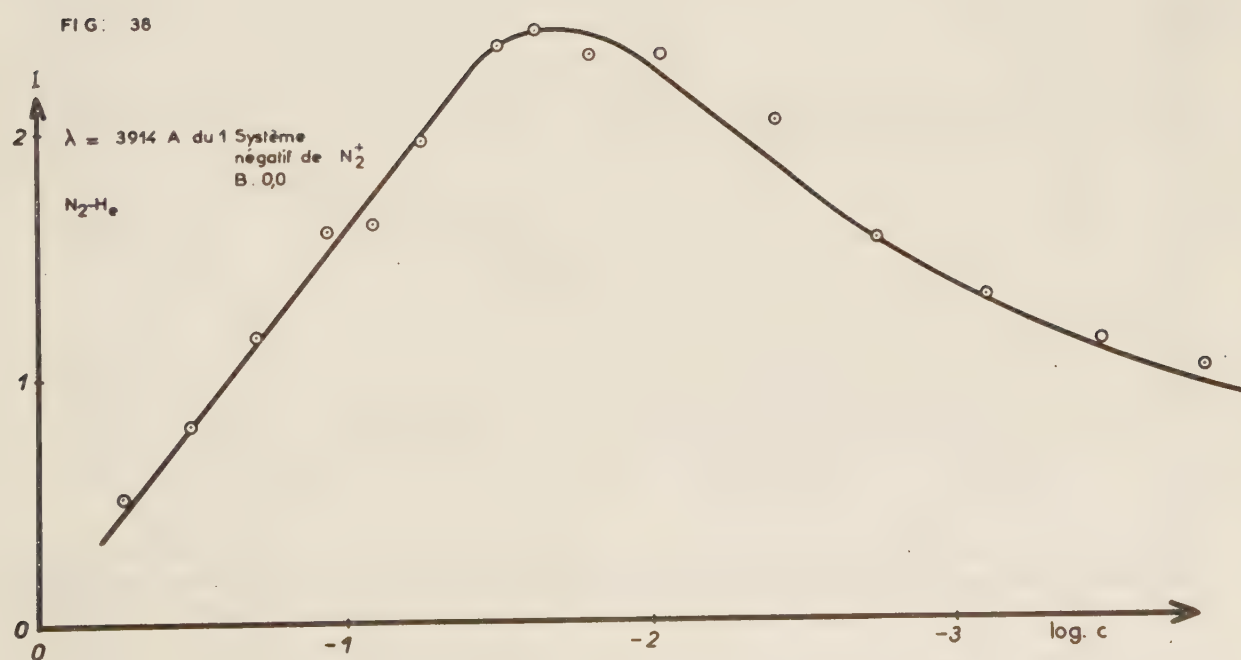
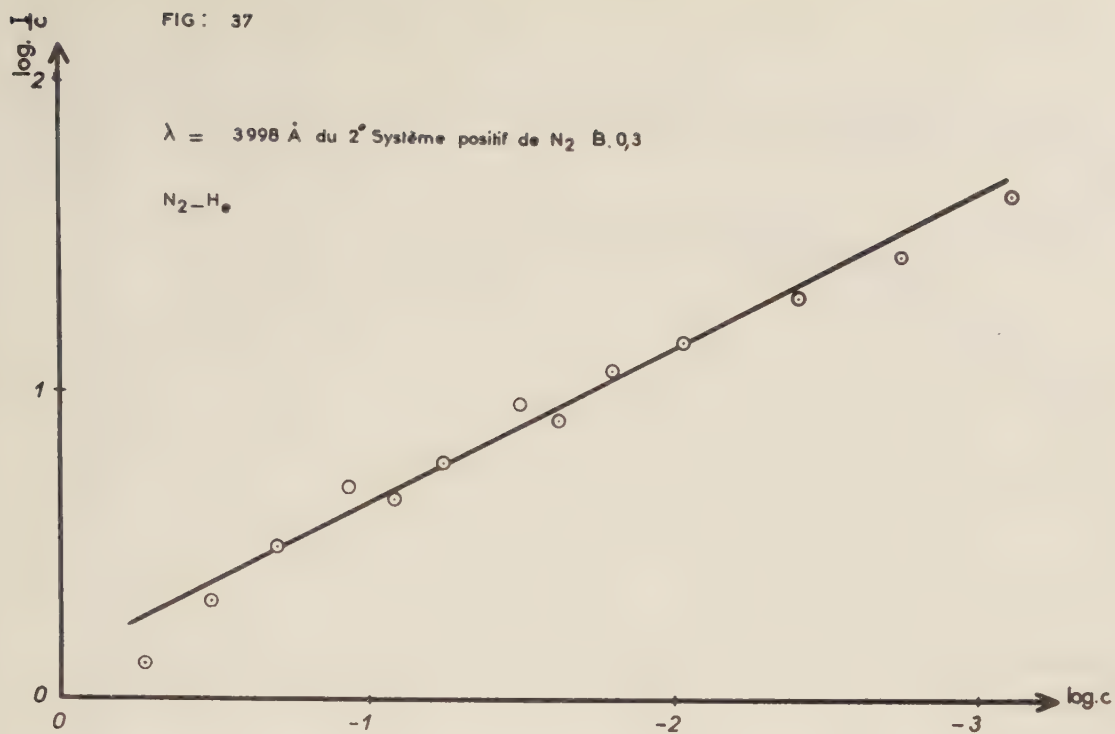
Dans les divers mélanges étudiés jusqu'alors le potentiel d'ionisation et le premier potentiel d'excitation du gaz porteur étaient élevés. Aussi nous a-t-il paru intéressant pour donner un caractère plus général au mode de classification précédent d'étudier également des mélanges dans lesquels le porteur était un gaz rare de potentiel d'ionisation plus bas.

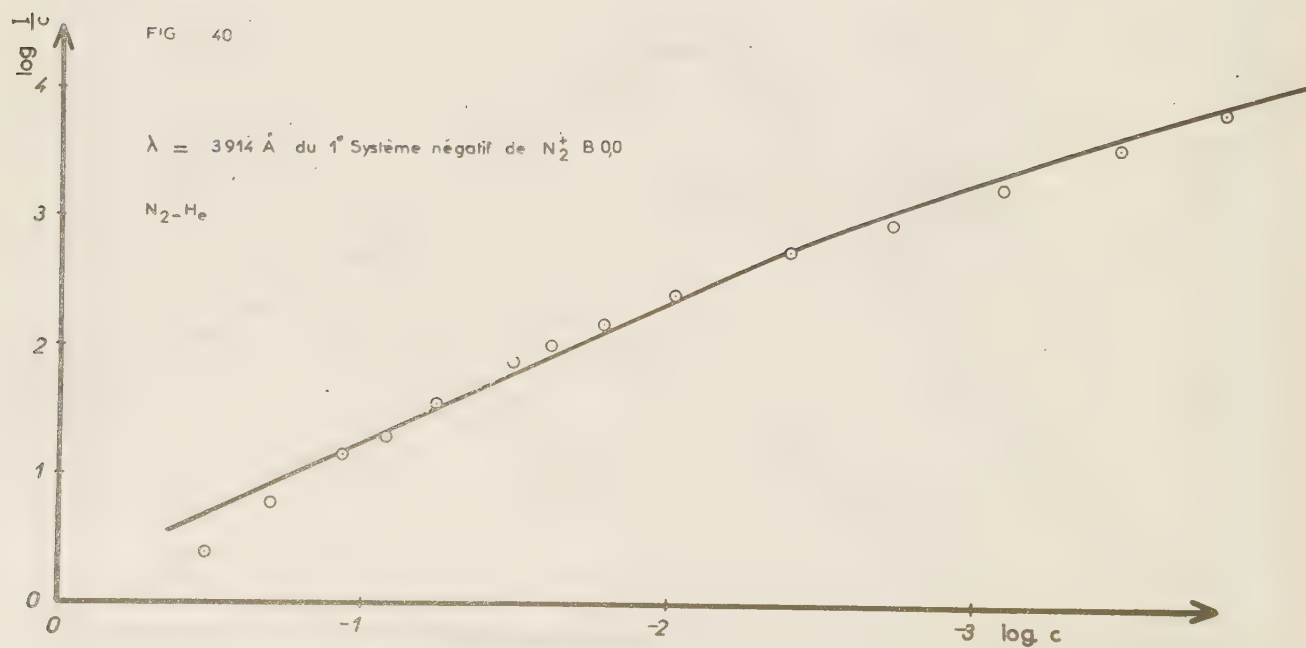
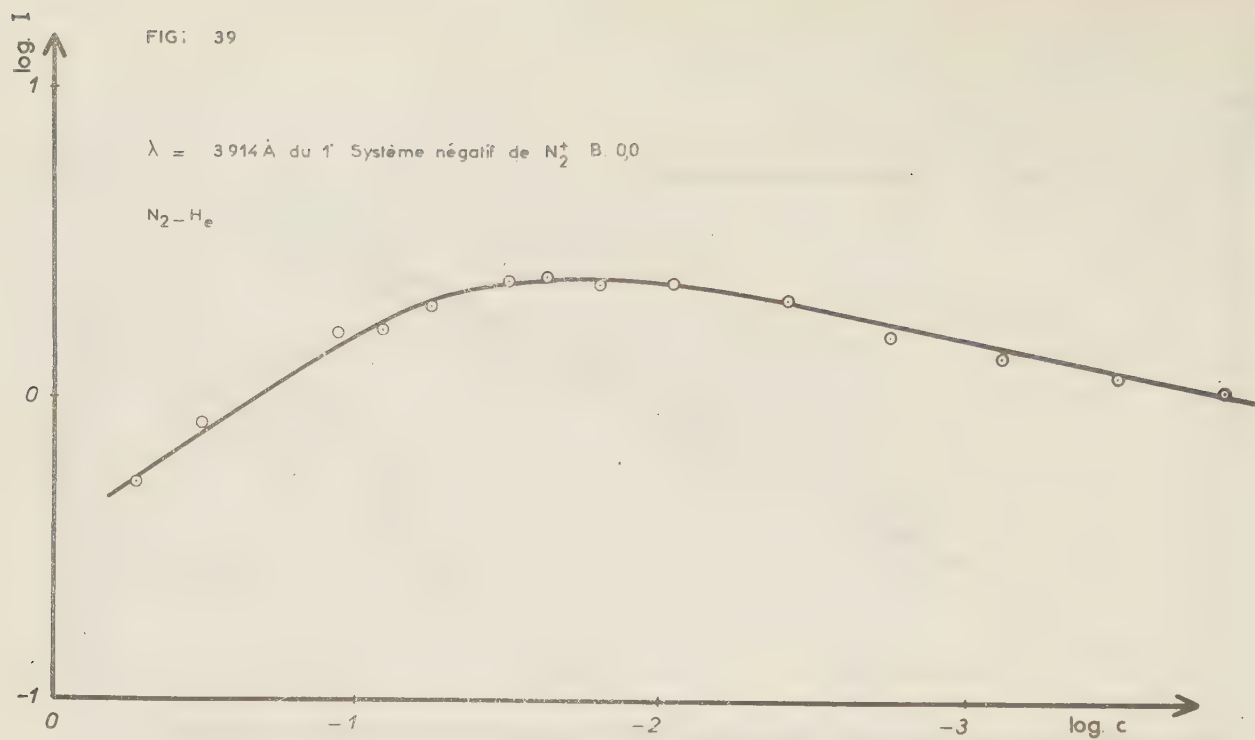


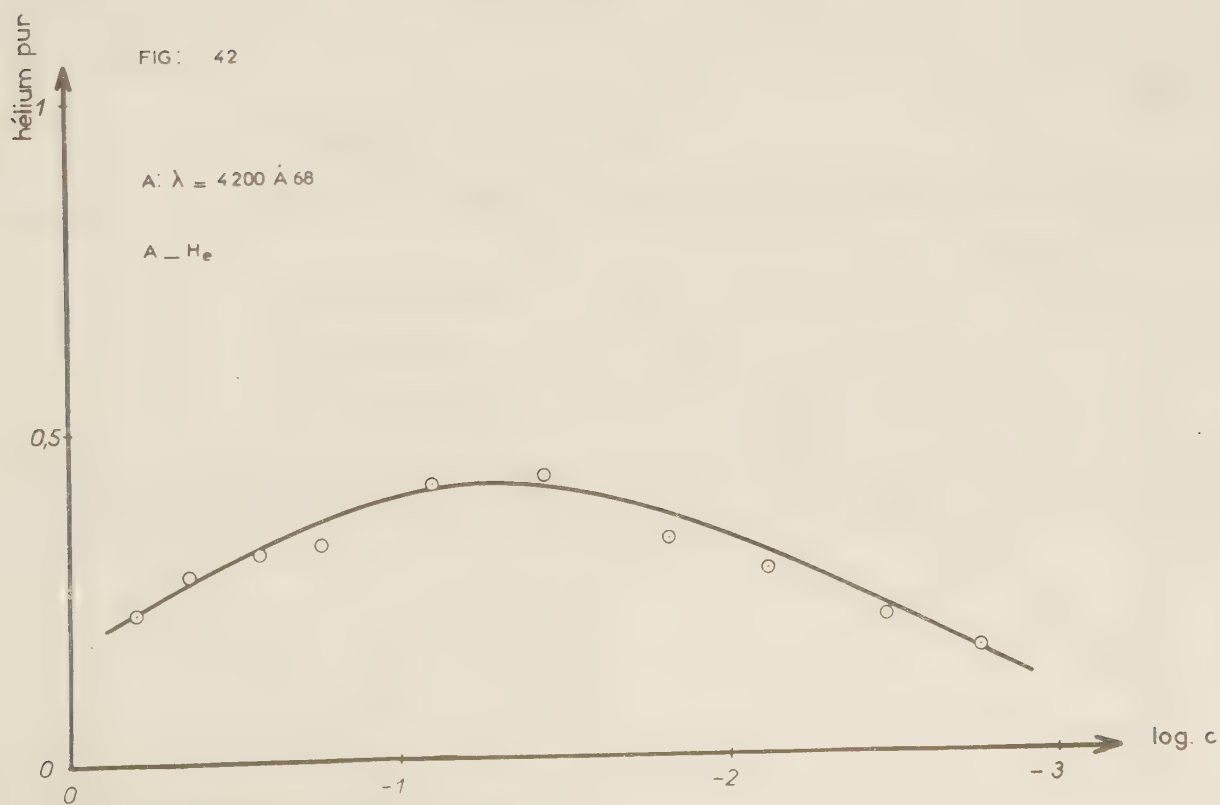
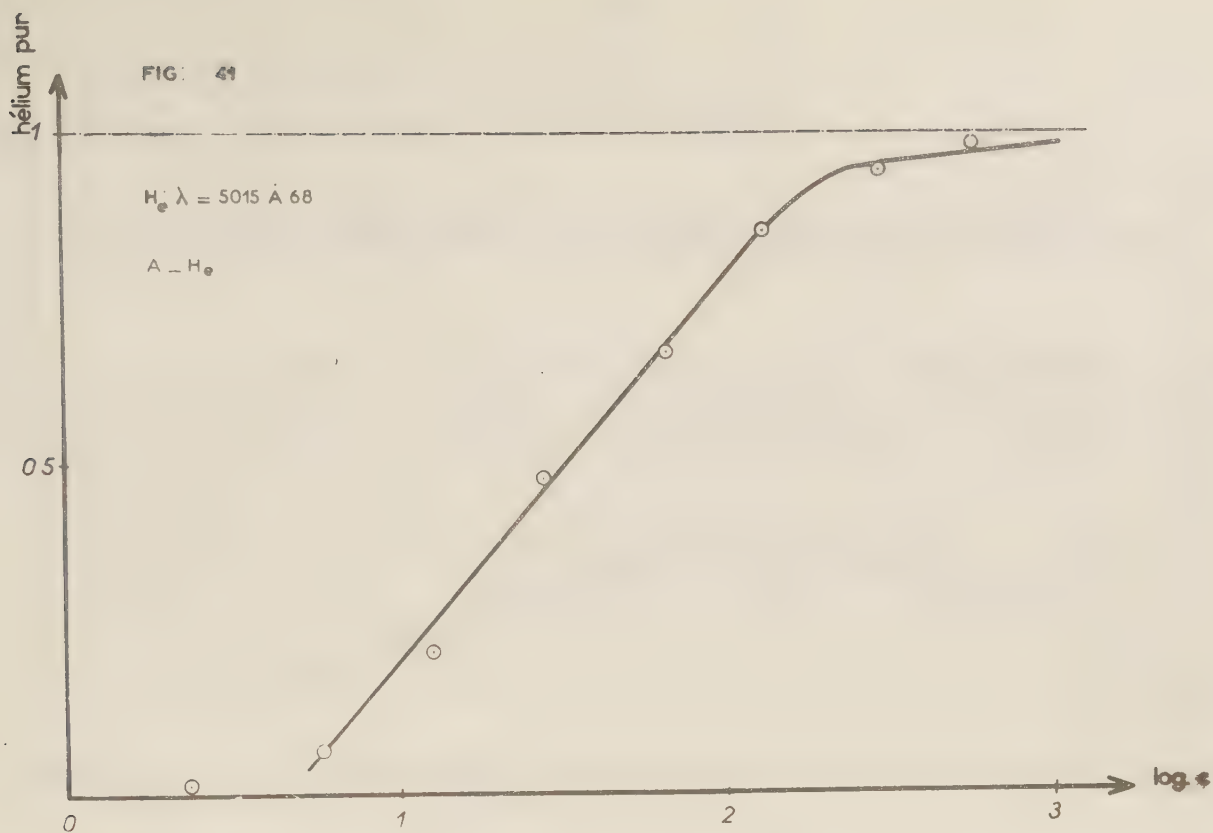


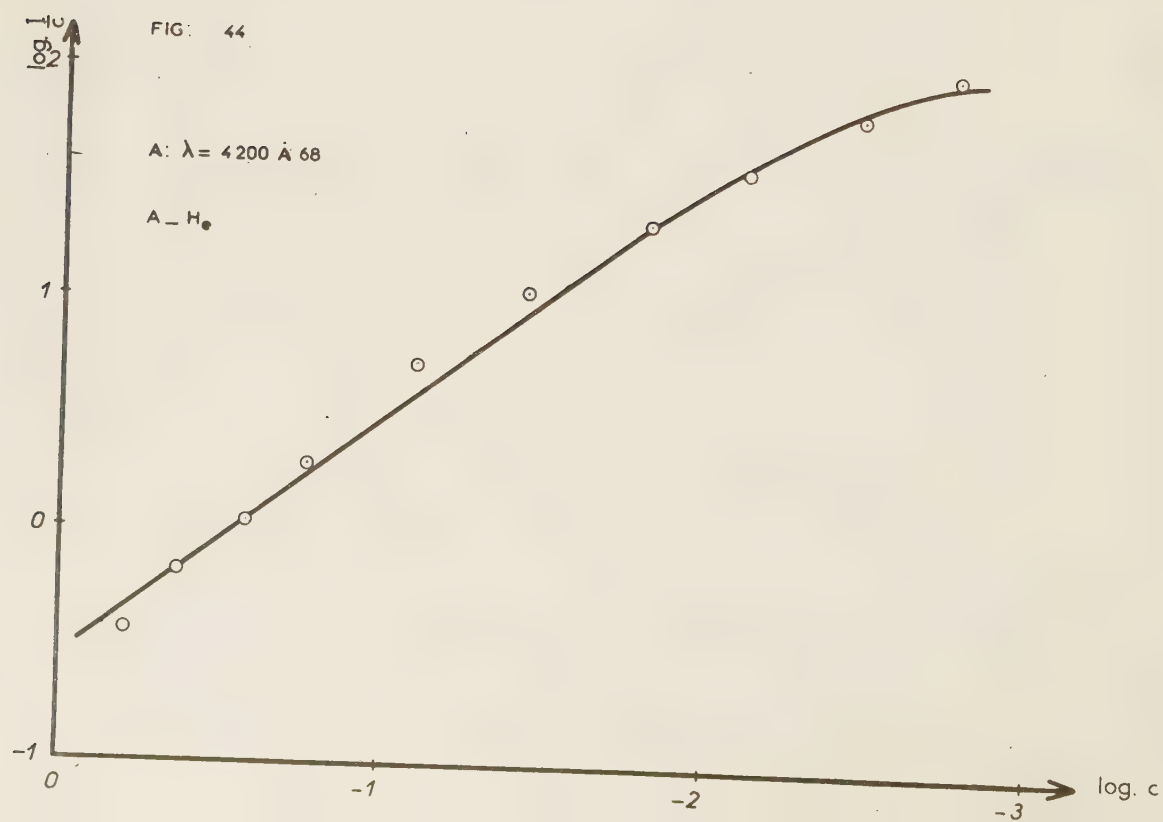
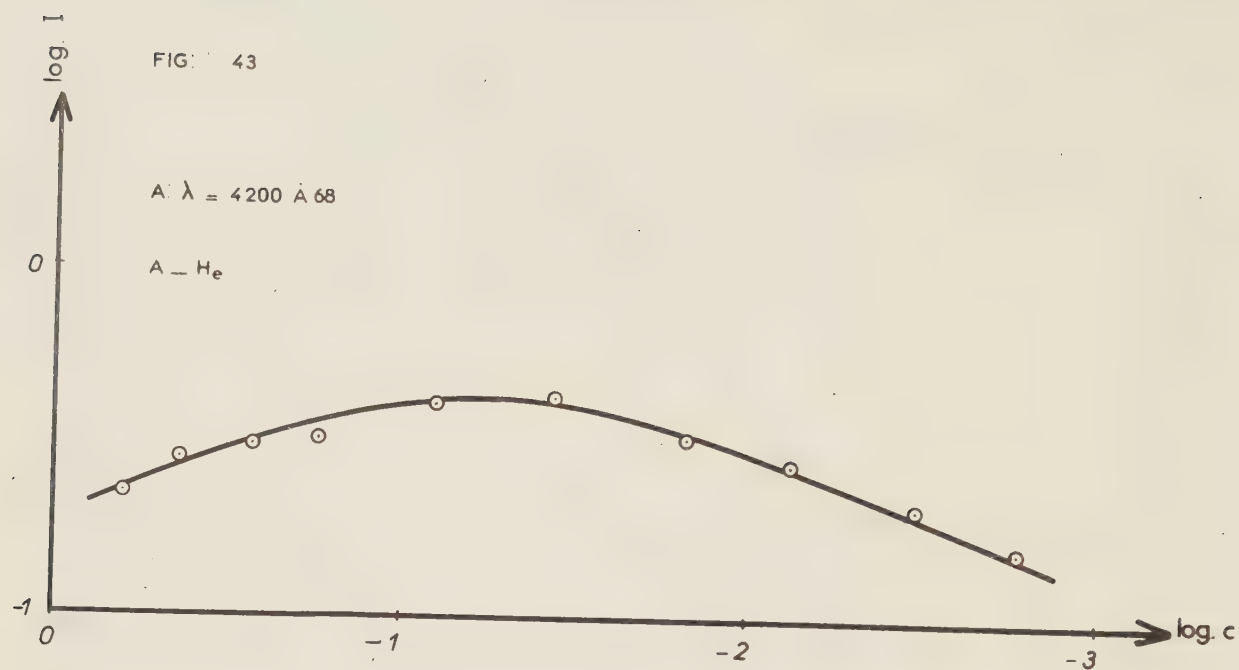












CHAPITRE III

MELANGES CONTENANT L'ARGON COMME GAZ PORTEUR

Lorsque l'argon est le gaz porteur, on doit utiliser une pression totale inférieure à 3,8 mm Hg. La décharge devient en effet très lumineuse vers $p = 1,7$ mm Hg, ce qui permet, dans ces conditions, d'observer de façon satisfaisante les raies de l'argon dont l'intensité serait trop faible à la pression habituellement employée. Or, nous avons vu sur l'exemple de l'azote dans le néon que la concentration C_1 relative au coude des courbes $I = f(\log C)$ est inversement proportionnelle à la pression du mélange. Si nous admettons que cette propriété est générale, il nous devient facile de ramener à la pression $p = 3,8$ mm Hg, les concentrations obtenues pour les mélanges à $p = 1,7$ mmHg. Nous pourrions ainsi comparer entre elles les valeurs de ces concentrations.

A) Mélanges krypton-argon.

I - Etude des raies de l'argon

Les courbes $I = f(\log C)$ obtenues pour les deux raies de l'argon :

$$(7) \quad \begin{array}{ll} \lambda = 4158,59 \text{ \AA} & 4 \text{ s } I^0 - 5 \text{ p } 5 \\ \lambda = 4200,68 \text{ \AA} & 4 \text{ s } I^0 - 5 \text{ p } 2 \end{array}$$

présentent un coude à une concentration relativement élevée $C_1 = 1,1 \times 10^{-2}$ (figure 45). Pour la pression : $p = 3,8$ mm Hg, elle aurait environ pour valeur $C_1 = 4,9 \times 10^{-3}$.

II - Etude de l'impureté.

Nous avons examiné comment varie l'intensité de trois raies du krypton :

$$(7) \quad \begin{array}{lll} \lambda = 4362,6429 \text{ \AA} & 1 \text{ s } 5 - 3 \text{ p } 10 & (J = 2 \rightarrow J = 1) \\ \lambda = 4463,6897 \text{ \AA} & 1 \text{ s } 4 - 3 \text{ p } 7 & (J = 1 \rightarrow J = 1) \\ \lambda = 4502,3546 \text{ \AA} & 1 \text{ s } 4 - 3 \text{ p } 8 & (J = 1 \rightarrow J = 2) \end{array}$$

L'intensité décroît avec la concentration, de même que $\log I$ qui varie à peu près linéairement (Figures 46 et 47). Quant à la courbe $\log \frac{I}{C} = f(\log C)$, c'est également une droite et $\log I/C$ croît quand C diminue (Figure 48).

Aussi bien en ce qui concerne le comportement du porteur que celui de l'impureté, les mélanges krypton-argon ressemblent donc aux mélanges néon-hélium.

B) Mélanges xénon-argon.

I - Etude des raies du porteur.

Nous étudions les deux mêmes raies de l'argon que précédemment :

$$(7) \quad \begin{aligned} \lambda &= 4158,59 \text{ Å} & 4 \text{ s } I^0 - 5 \text{ p } 5 \\ \lambda &= 4200,68 \text{ Å} & 4 \text{ s } I^0 - 5 \text{ p } 2 \end{aligned}$$

La courbe $I = f(\log C)$ présente une partie linéaire de $C = 10^{-1}$ à $C = 2,5 \times 10^{-3}$, le coude apparaît pour cette dernière concentration, on observe ensuite un palier (Figure 49). Pour une pression de 38 mm Hg : $C_I = 1,1 \times 10^{-3}$.

II - Etude de raies du xénon :

Nous avons examiné trois raies du xénon :

$$(7\text{bis}) \quad \begin{aligned} \lambda &= 4829,71 \text{ Å} & 1 \text{ s } 4 - 3 \text{ p } 7 & (J = 1 \rightarrow J = 1) \\ \lambda &= 4923,15 \text{ Å} & 1 \text{ s } 4 - 3 \text{ p } 9 & (J = 1 \rightarrow J = 2) \\ \lambda &= 4624,28 \text{ Å} & 1 \text{ s } 5 - 3 \text{ p } 6 & (J = 2 \rightarrow J = 2) \end{aligned}$$

Entre $C = 8 \times 10^{-1}$ et $C = 10^{-2}$, l'intensité de ces raies ne varie pratiquement pas; au-delà, elle décroît quand la concentration en xénon continue à diminuer (Figure 50). Dans la partie décroissante de l'intensité, $\log I$ varie linéairement avec $\log C$ (Figure 51). La courbe $\log \frac{I}{C} = f(\log C)$ est également une droite et $\log I/C$ augmente quand C décroît (Figure 52).

Ainsi la présence d'argon n'a pratiquement pas d'influence sur l'intensité des raies du xénon tant que la concentration en xénon dans le mélange est supérieure à 10^{-2} .

C) Mélanges azote-argon.

I - Etude des raies de l'argon.

Les courbes $I = f(\log C)$ pour les deux raies de l'argon :

$$(7) \quad \begin{aligned} \lambda &= 4158,59 \text{ Å} & 4 \text{ s } I^0 - 5 \text{ p } 5 & (2 - 2) \\ \lambda &= 4200,68 \text{ Å} & 4 \text{ s } I^0 - 5 \text{ p } 2 & (2 - 3) \end{aligned}$$

ne sont pas identiques aux courbes précédemment obtenues. Elles présentent trois parties distinctes, la première quasi linéaire, de faible pente, une partie linéaire de pente plus élevée entre $C = 10^{-2}$ et $C = 8 \times 10^{-4}$ et finalement un palier à partir de $C = 8 \times 10^{-4}$ (Figure 53). Ces courbes sont analogues à celles de la figure 34 bis relatives aux mélanges azote-hélium.

II - Etude des bandes de l'impureté.

Nous avons examiné les variations d'intensité d'une bande du 1er système négatif et celles d'une bande du 2me système positif.

Les courbes représentant les fonctions $I = f(\log C)$, $\log I = f(\log C)$ et $\log I/C = f(\log C)$ sont identiques pour les deux bandes, I décroît continuellement avec C (Figures 54 et 57), $\log I$ varie linéairement (Figures 55 et 58) comme d'ailleurs $\log I/C$ qui croît quand la concentration en azote diminue (Figures 56 et 59).

Ainsi, dans les mélanges azote-argon les taux d'excitation et d'ionisation de l'azote paraissent varier sensiblement de la même manière.

D) Mélanges néon-argon.

I - Etude des raies du porteur.

Pour des concentrations en néon comprises entre $C = 7 \times 10^{-1}$ et $C = 10^{-1}$, l'intensité des raies de l'argon est supérieure à celle observée avec l'argon pur. C'est seulement vers $C = 10^{-1}$ que cette intensité reprend la valeur obtenue en l'absence de néon (Figure 60).

II - Etude des raies de l'impureté.

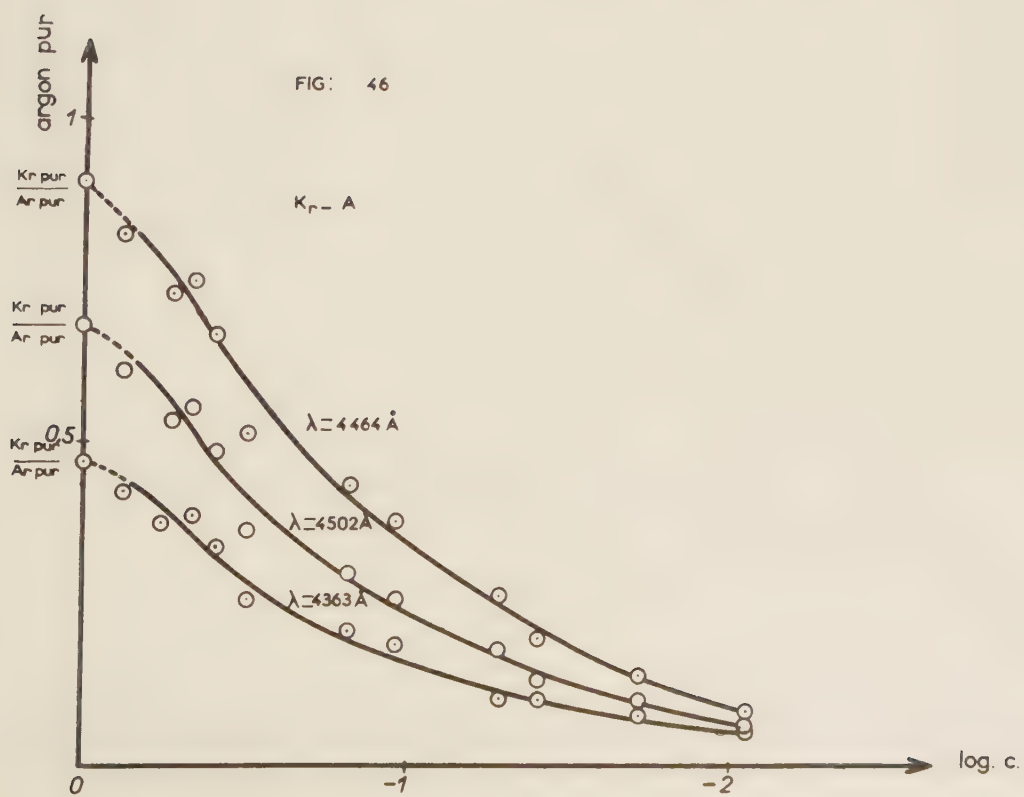
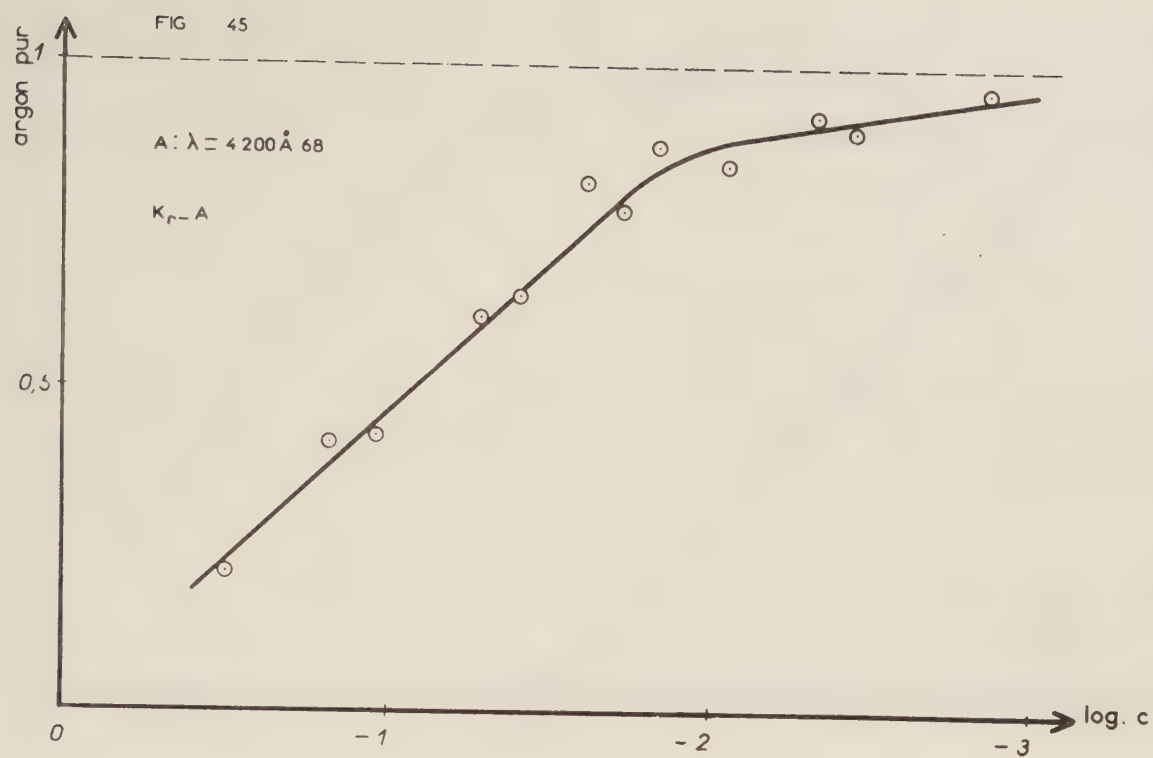
L'intensité des raies du néon est faible. On étudie sa variation pour les deux raies les plus intenses :

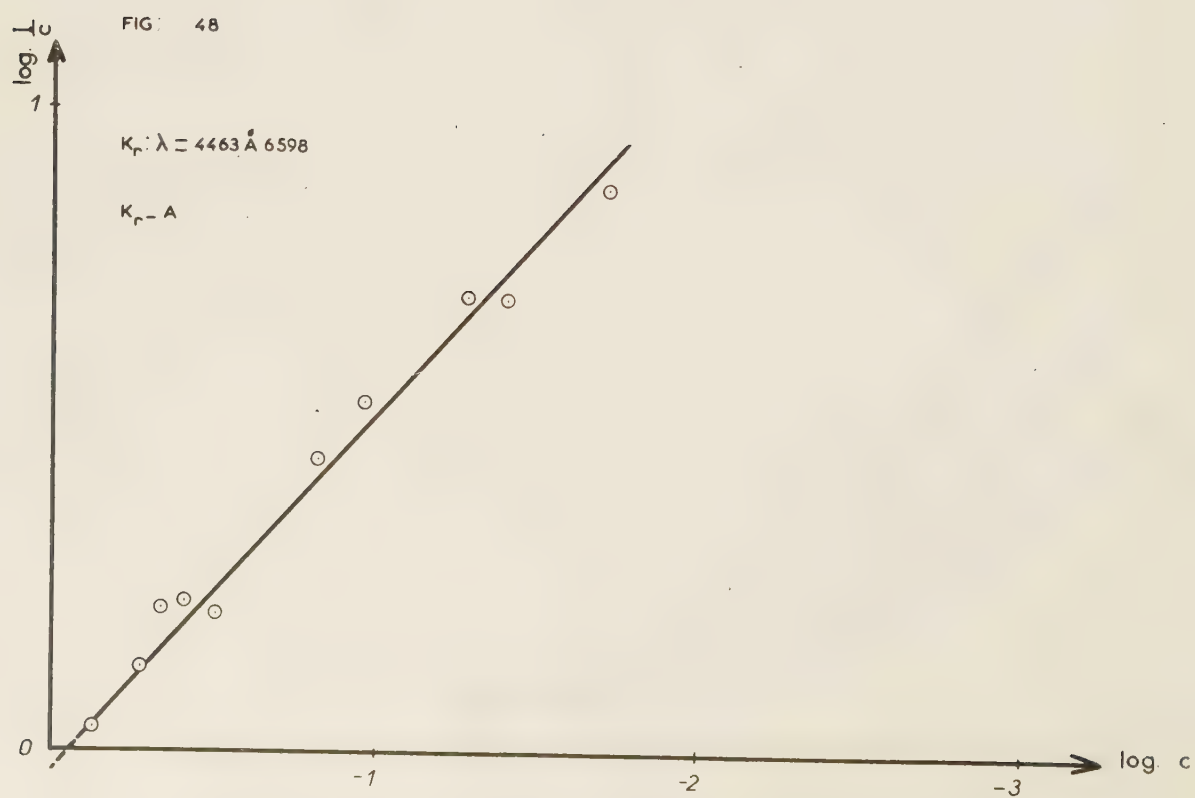
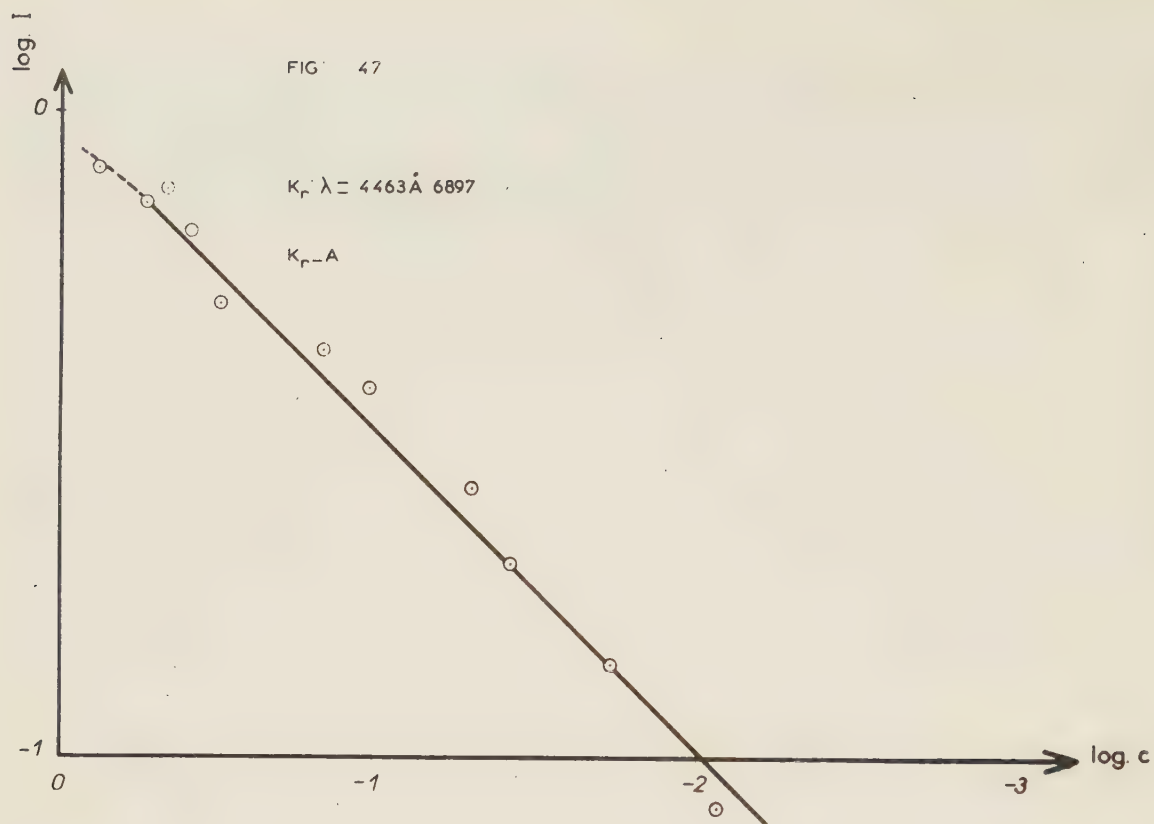
$$(7) \quad \begin{array}{ll} \lambda = 5852,488 \text{ \AA} & 4 \text{ s } 4^0 - 3 \text{ p } 10 \\ \lambda = 6163,594 \text{ \AA} & 3 \text{ s } 3^0 - 3 \text{ p } 9 \end{array}$$

On constate qu'elle décroît avec la concentration du néon (Figure 61).

Alors que la courbe $\log I = f(\log C)$ a l'allure habituelle (Figure 62), la courbe $\log I/C = f(\log C)$ présente une anomalie : $\log I/C$ décroît d'abord de $C = 6,6 \times 10^{-1}$ à $C = 1,4 \times 10^{-1}$, puis il se produit un changement de pente et $\log I/C$ augmente ensuite quand C continue à décroître (Figure 63).

L'ensemble des résultats décrits dans ce chapitre nous permet de joindre aux mélanges néon-hélium que nous avons séparés des autres, les trois nouveaux mélanges, xénon-argon, krypton-argon et azote-argon. Seuls les mélanges néon-argon restent pour l'instant à part, bien qu'ils possèdent certains caractères communs avec les mélanges hélium-néon.





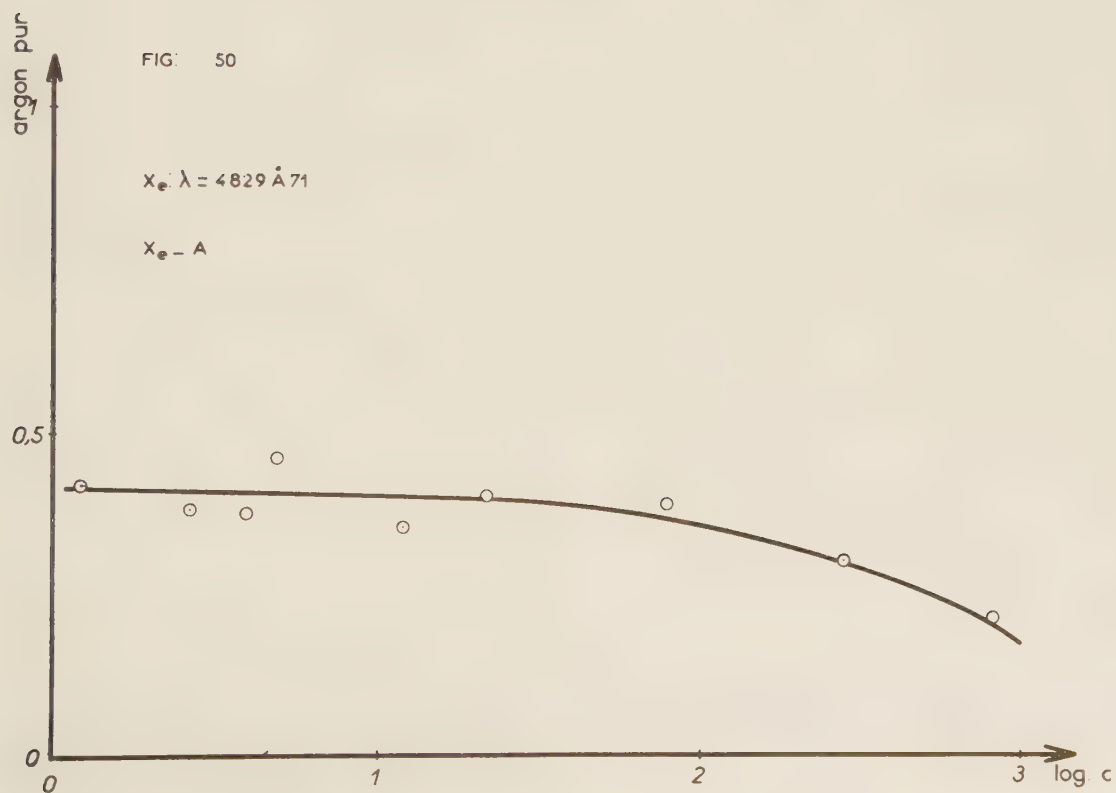
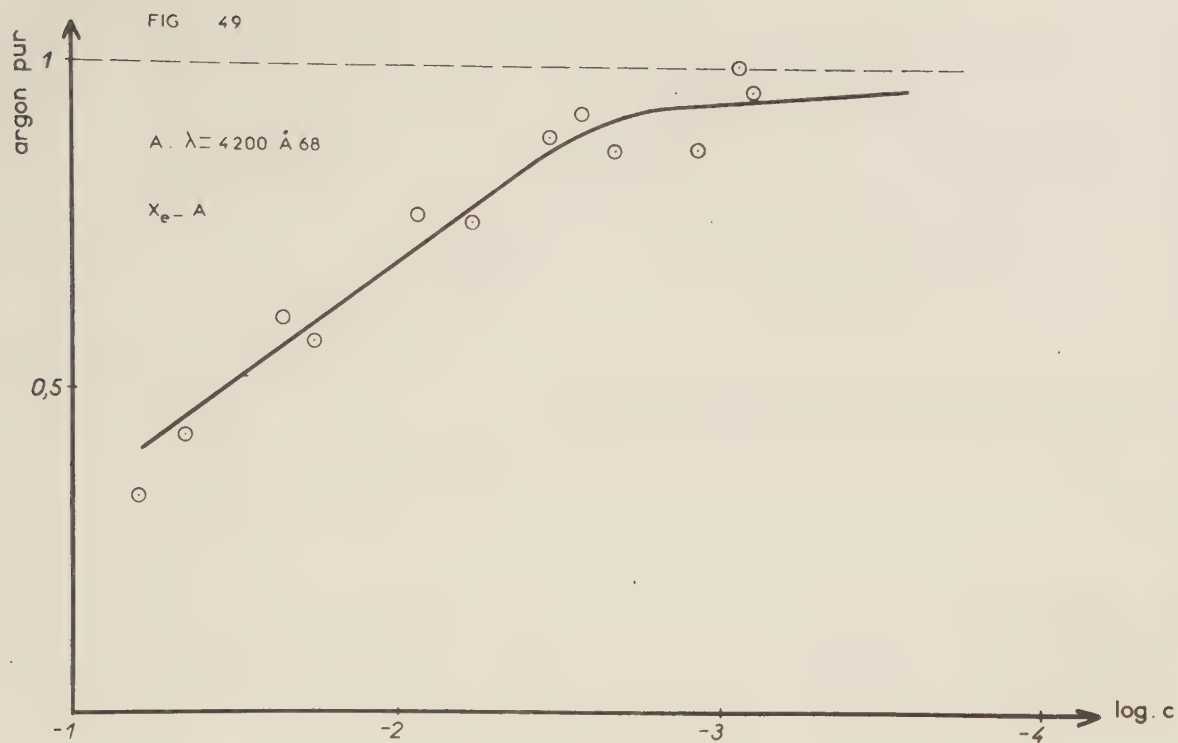


FIG 51

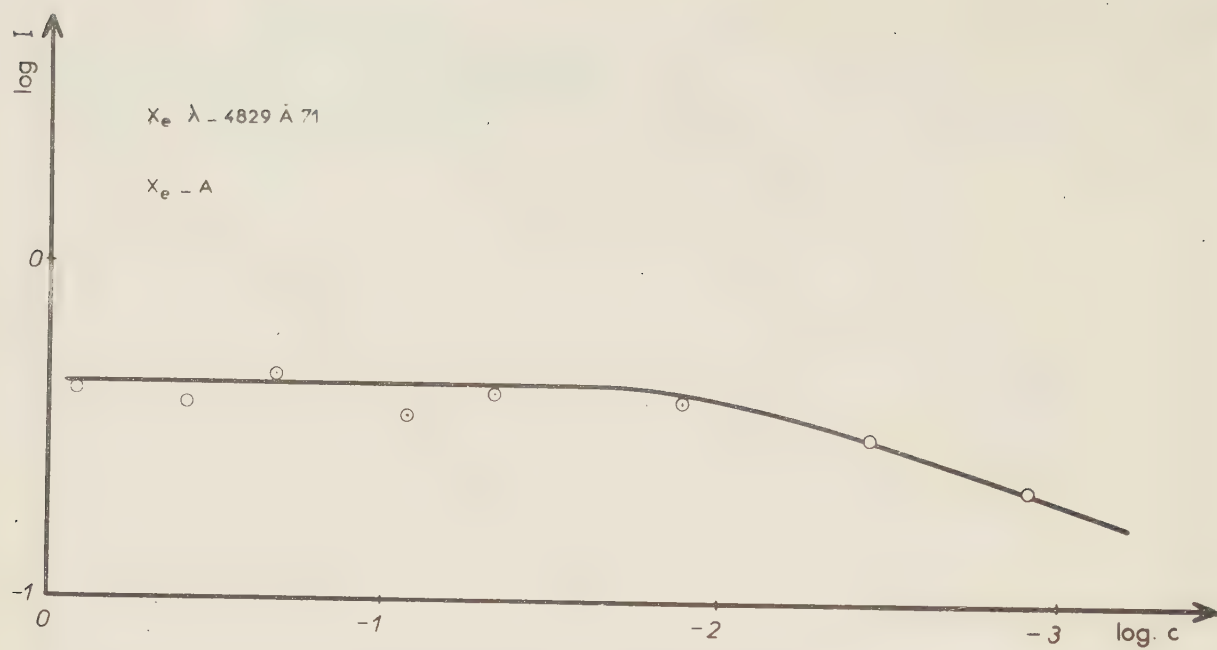
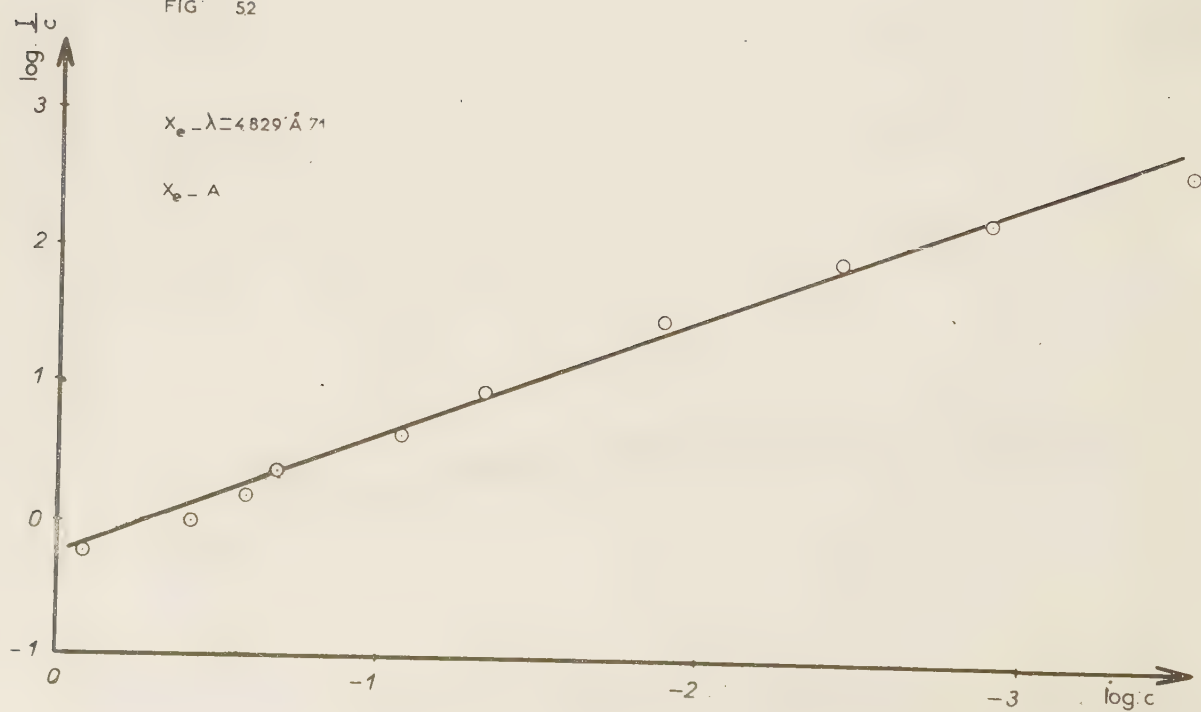


FIG 52



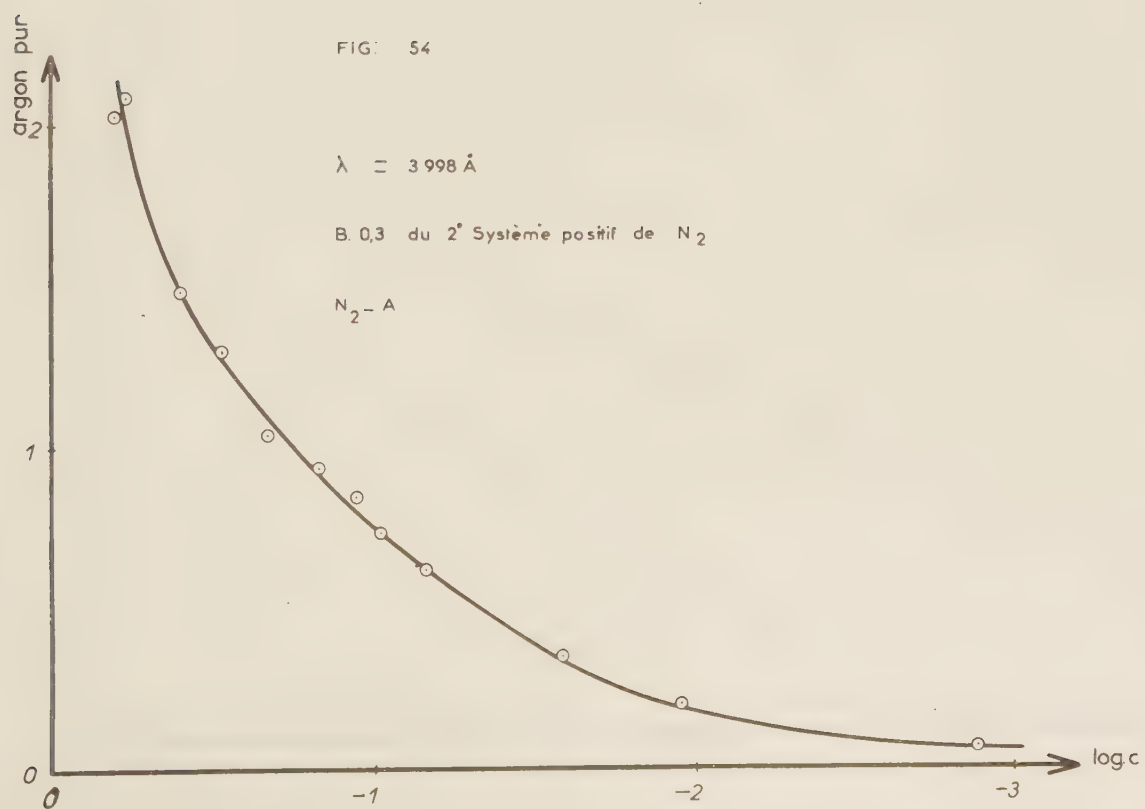
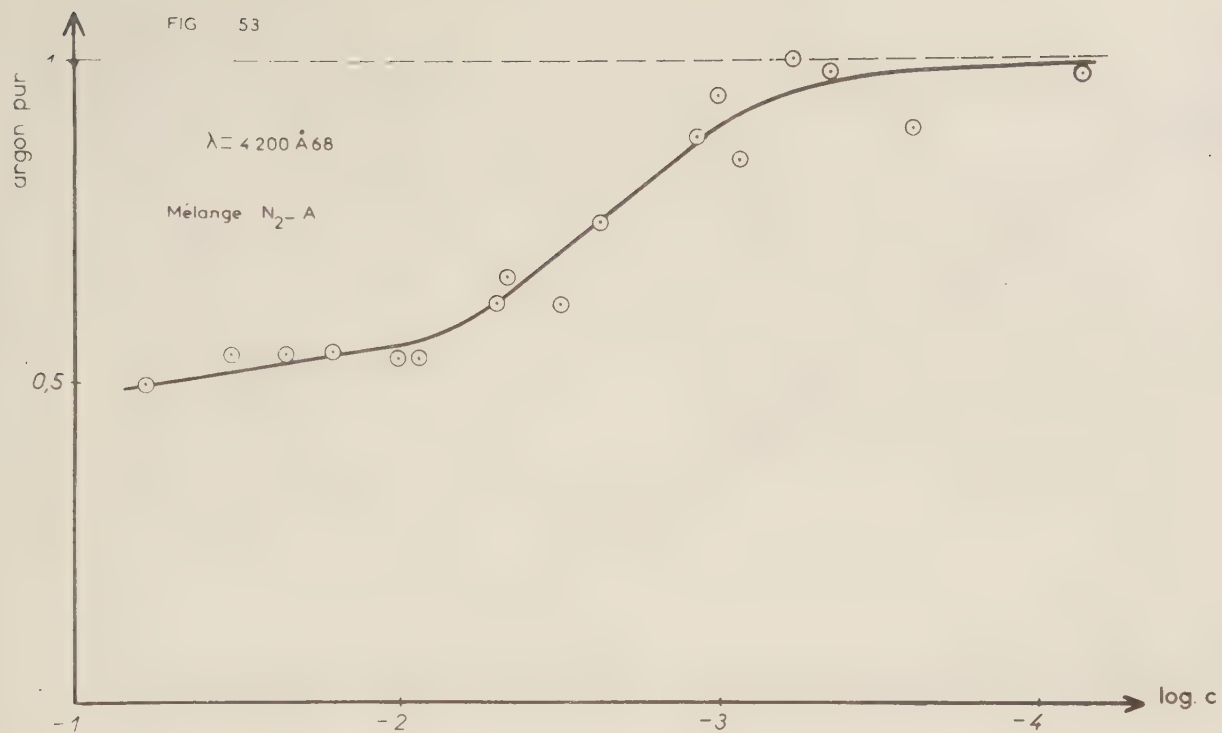
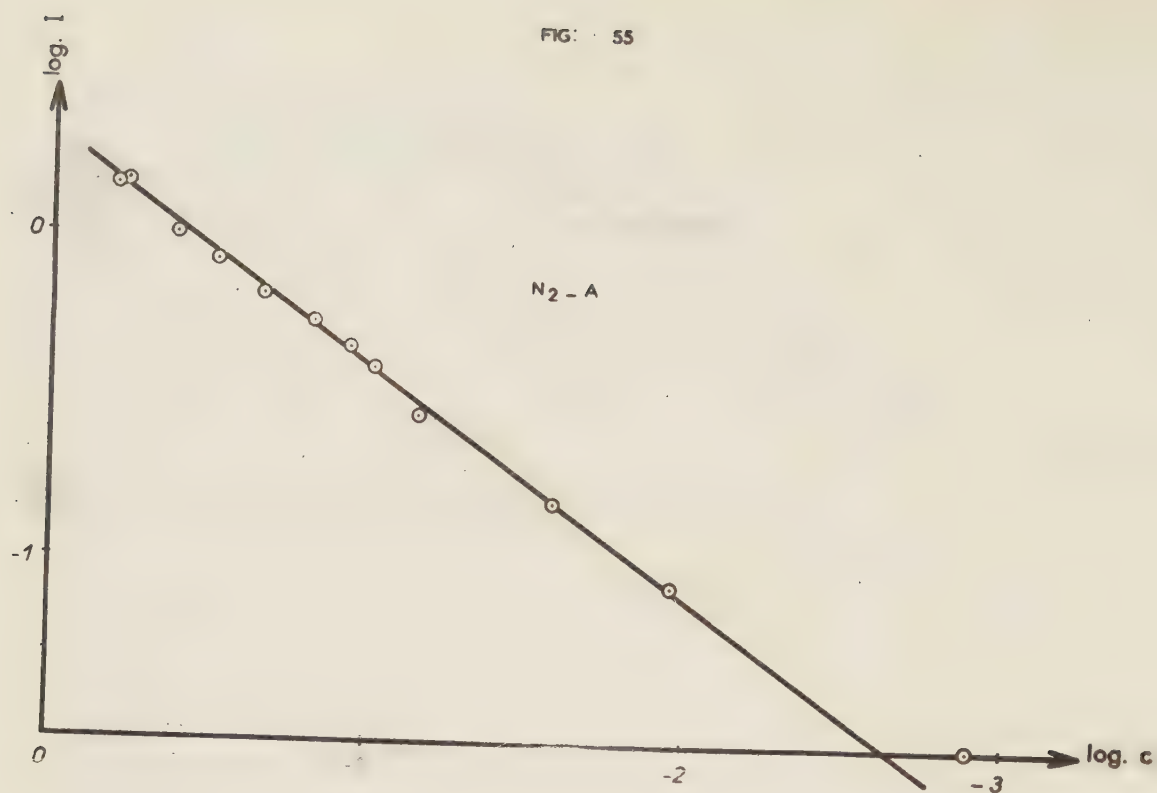


FIG. 55



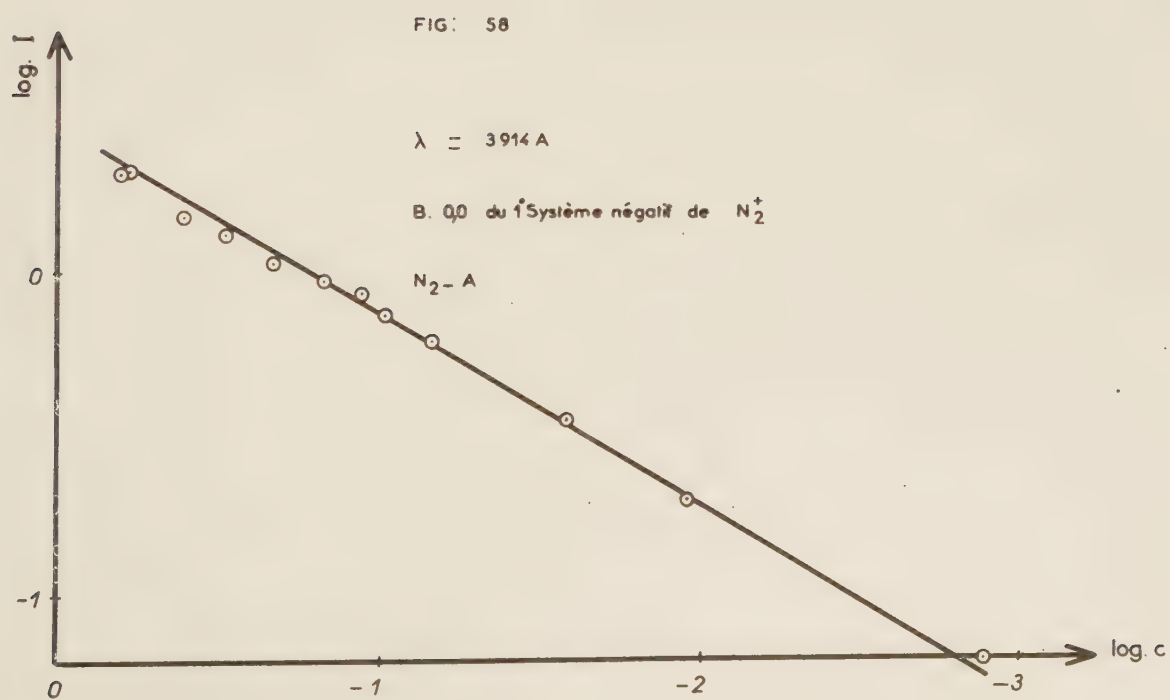
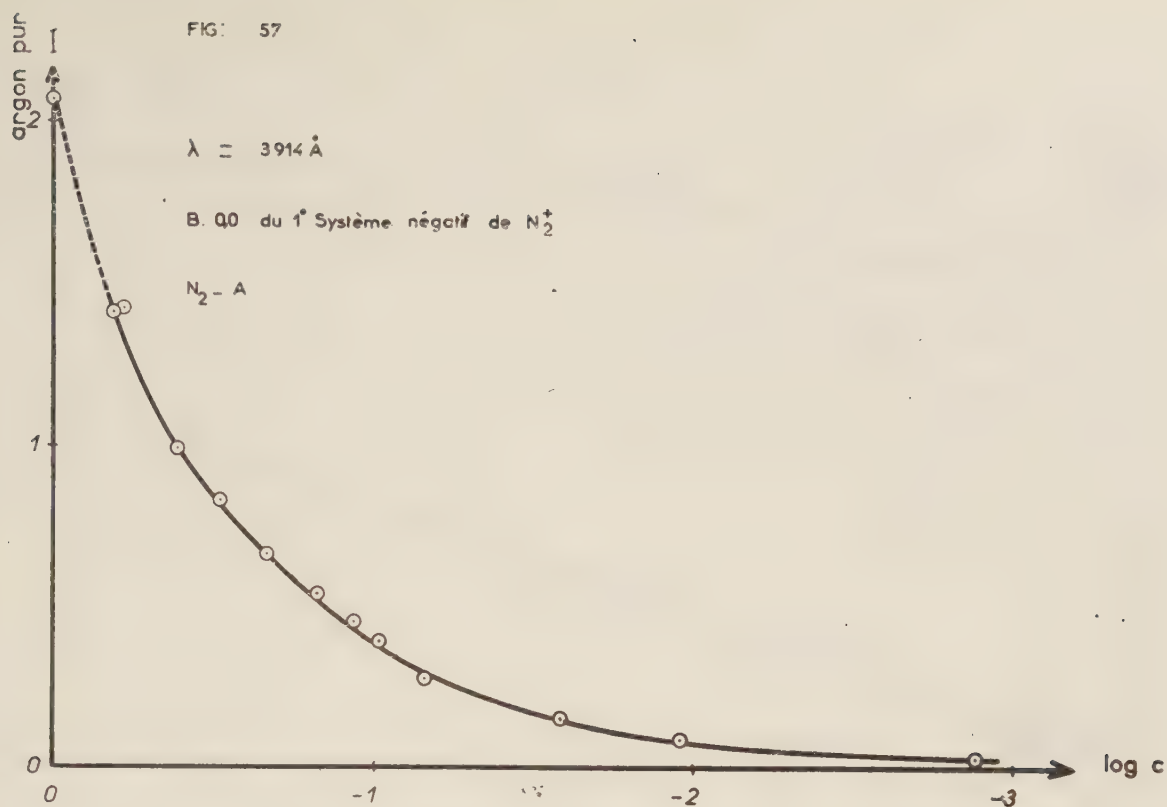
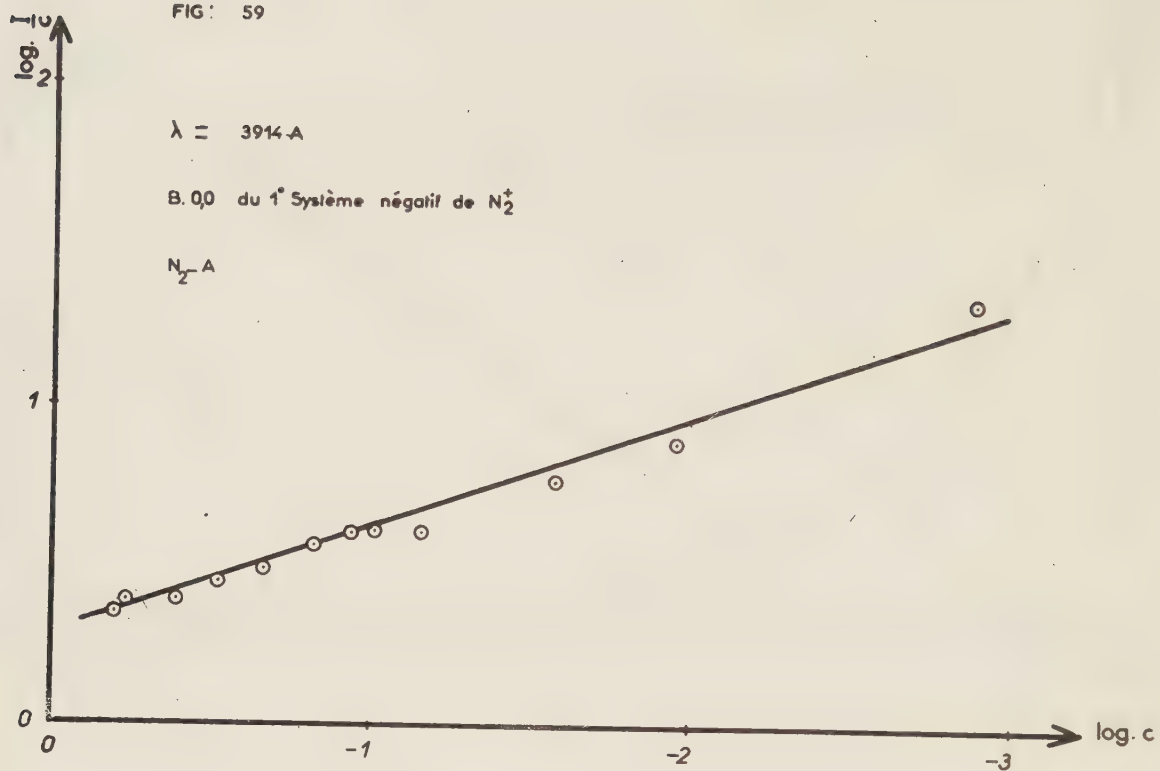


FIG: 59



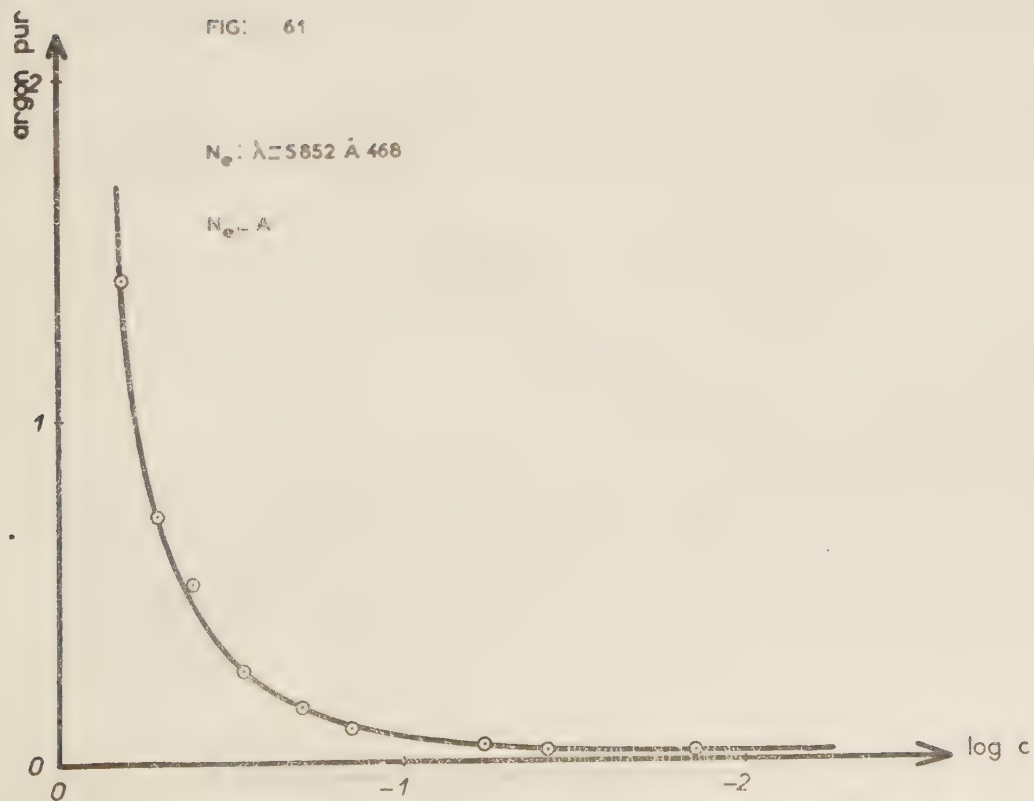
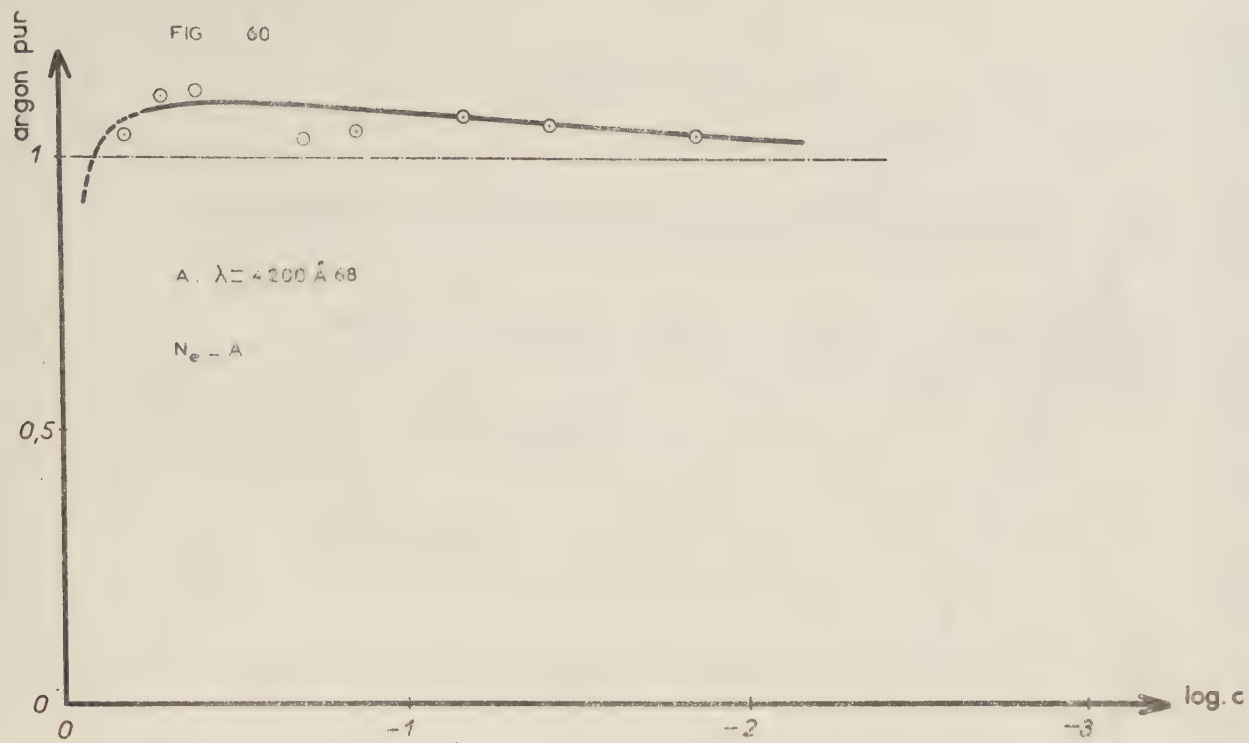


FIG: 62

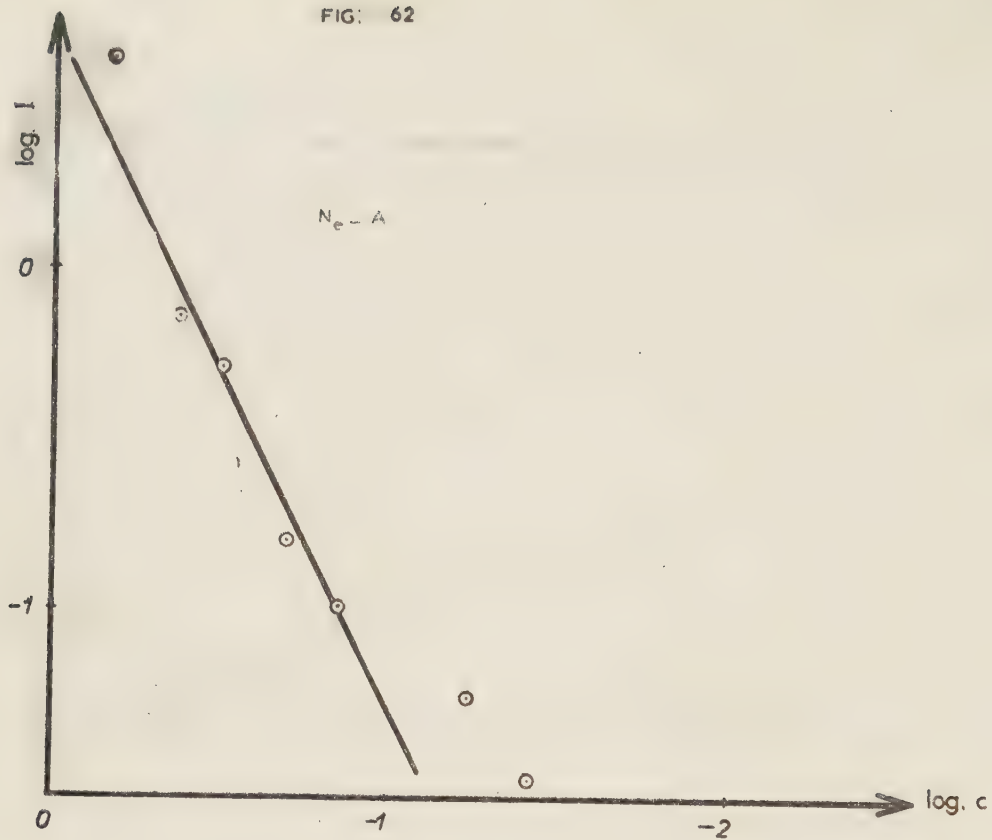
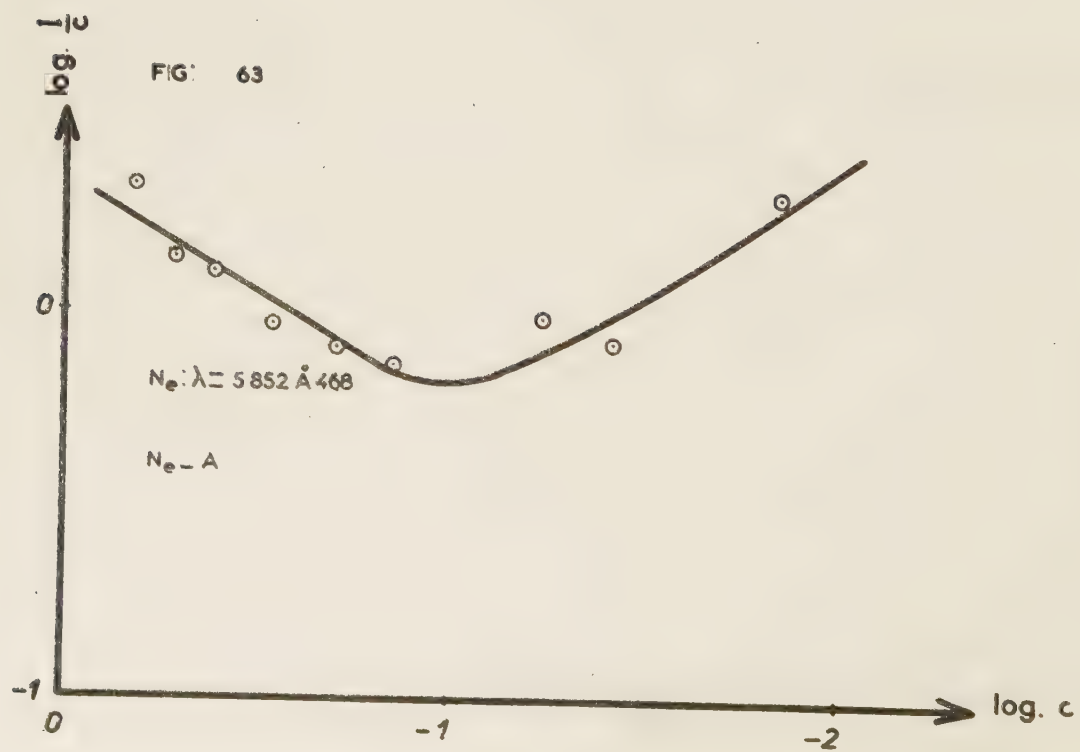


FIG: 63



CHAPITRE IV

MELANGES COMPORTANT LE KRYPTON COMME PORTEUR

La pression totale utilisée est $p = 1,7$ mm Hg. Quand cette pression varie, l'intensité des raies du krypton passe par un maximum, mais ce dernier est large, aussi l'effet d'une faible variation de la pression totale peut-il être considéré comme négligeable.

A) Mélanges hélium-krypton.

I - Etude des raies du krypton.

Nous avons choisi les trois raies du krypton :

$$\begin{aligned} \lambda &= 4502,3546 \text{ \AA} \quad 1s_4 - 3p_8 \quad (J = 1 \rightarrow J = 2) \\ (7 \text{ bis}) \quad \lambda &= 4362,6429 \text{ \AA} \quad 1s_5 - 3p_{10} \quad (J = 2 \rightarrow J = 1) \\ \lambda &= 4273,9705 \text{ \AA} \quad 1s_5 - 3p_6 \quad (J = 2 \rightarrow J = 2) \end{aligned}$$

Comme pour les mélanges néon-argon, l'intensité des raies du krypton est, en présence d'hélium, supérieure à ce qu'elle est dans le krypton pur, tout au moins lorsque la concentration de l'hélium est comprise entre $C = 8,5 \times 10^{-1}$ et $C = 2 \times 10^{-1}$ (Figure 64). Pour $C = 2 \times 10^{-1}$ les raies du krypton ont une intensité qui devient égale à celle obtenue dans le gaz pur.

Les raies du krypton, dans de tels mélanges sont donc intensifiées par la présence de l'impureté, comme les raies de l'argon dans des mélanges néon-argon.

II - Etude des raies de l'hélium.

L'intensité des raies de l'hélium :

$$\begin{aligned} \lambda &= 4921,93 \text{ \AA} \quad 2^1P^0 - 4^1D \\ (7) \quad \lambda &= 5015,68 \text{ \AA} \quad 2^1S - 3^1P^0 \end{aligned}$$

décroît en même temps que la concentration en hélium (Figure 65). On remarque en outre, qu'elle reste très faible, même aux fortes concentrations. La courbe $\log I = f(\log C)$ est une droite (Figure 66). On constate enfin, comme dans le cas des mélanges néon-argon, que $\log I/C$ décroît d'abord avec C puis vers $C = 5 \times 10^{-1}$, elle augmente quand la concentration continue à diminuer (Figure 67).

B) Mélanges xénon-krypton.

I - Etude des raies du porteur.

Nous avons examiné l'intensité des raies suivantes :

	$\lambda = 4463,6897 \text{ \AA}$	$1 s_4 - 3 p_7 (J = 1 \rightarrow J = 1)$
(7 bis)	$\lambda = 4362,6429 \text{ \AA}$	$1 s_5 - 3 p_{10} (J = 2 \rightarrow J = 1)$
	$\lambda = 4273,9705 \text{ \AA}$	$1 s_5 - 3 p_6 (J = 2 \rightarrow J = 2)$

La courbe $I = f(\log C)$ présente une partie linéaire, un coude puis un palier (Figure 68). Pour une pression totale de 3,8 mm Hg, nous avons calculé que C_1 vaut $3,1 \times 10^{-3}$.

II - Etude des raies de l'impureté.

Les raies du xénon :

	$\lambda = 4624,28 \text{ \AA}$	$1 s_5 - 3 p_6 (J = 2 \rightarrow J = 2)$
(7 bis)	$\lambda = 4923,15 \text{ \AA}$	$1 s_4 - 3 p_9 (J = 1 \rightarrow J = 2)$

ont une intensité qui diminue constamment quand la teneur de l'élément décroît (Figure 69). Les courbes représentant les variations de $\log I$ et de $\log \frac{I}{C}$ en fonction de $\log C$ sont des droites et $\log \frac{I}{C}$ augmente quand C diminue (Figures 70 et 71).

Ce mélange peut être rapproché des mélanges néon-hélium, krypton-argon et xénon-argon.

C) Mélanges azote-krypton.

I - Etude de l'émission du porteur.

La courbe représentant l'intensité $I = f(\log C)$ des raies du krypton.

	$\lambda = 4502,3546 \text{ \AA}$	$1 s_4 - 3 p_8 (J = 1 \rightarrow J = 2)$
(7 bis)	$\lambda = 4463,6897 \text{ \AA}$	$1 s_4 - 3 p_7 (J = 1 \rightarrow J = 1)$
	$\lambda = 4362,6429 \text{ \AA}$	$1 s_5 - 3 p_{10} (J = 2 \rightarrow J = 1)$

comprend une partie linéaire, un changement de pente pour $C_1 = 1,3 \times 10^{-3}$ suivi d'un palier (Figure 72). Pour $p = 3,8 \text{ mm Hg}$, $C_1 = 5,8 \times 10^{-4}$.

II - Etude de l'émission de l'impureté.

Les bandes du 1er système négatif de N_2^+ et celles du 2ème système positif de N_2 ont une évolution parallèle quand la concentration varie.

Leur intensité $I = f(\log C)$ décroît avec C (Figures 73 et 76) et la courbe donnant $\log I$ est une droite (Figures 74 et 77), $\log \frac{I}{C}$ demeure constant de $C = 8 \times 10^{-1}$ à $C = 10^{-1}$ puis augmente quand C diminue (Figures 75 et 78).

Ainsi les taux d'excitation et d'ionisation restent sensiblement les mêmes pour les fortes concentrations en azote ; ensuite ils décroissent en même temps que C .

D) Mélanges argon-krypton.

I - Etude des raies du porteur.

Nous avons examiné le comportement des raies du krypton :

$$\begin{aligned} (7 \text{ bis}) \quad \lambda &= 4463,6897 \text{ \AA} & 1 s_4 - 3 p_7 (J = 1 \rightarrow J = 1) \\ \lambda &= 4502,3546 \text{ \AA} & 1 s_4 - 3 p_8 (J = 1 \rightarrow J = 2) \end{aligned}$$

La courbe $I = f(\log C)$ présente une partie linéaire très courte, un coude à une concentration élevée $C_1 = 4,5 \times 10^{-1}$ (qui, pour 3,8 mm Hg aurait à peu près pour valeur 2×10^{-1}) et enfin un palier (Figure 79).

Ainsi l'argon n'influe sur l'intensité des raies du krypton que si sa concentration est élevée.

II - Etude des raies de l'impureté.

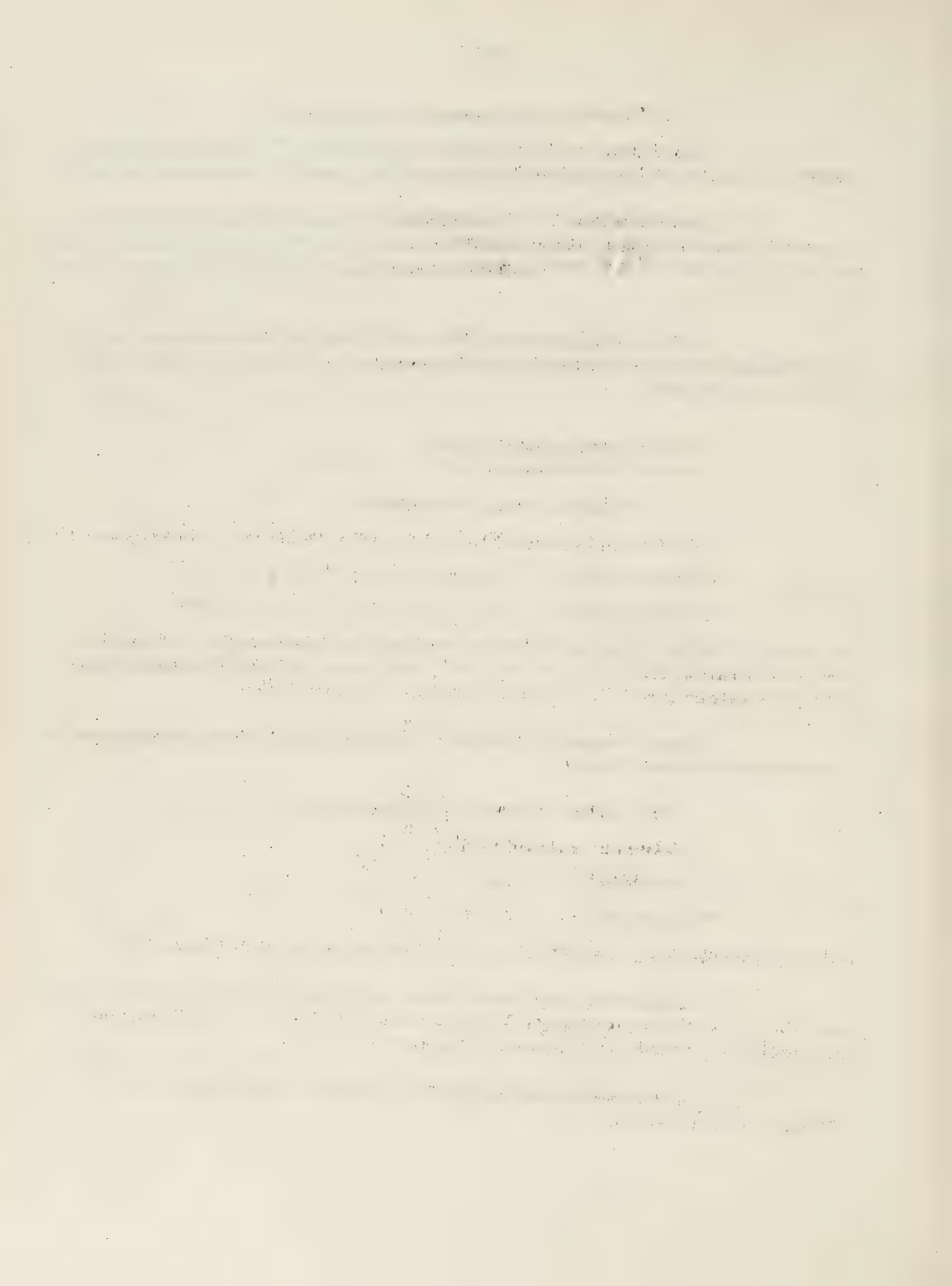
Les deux raies de l'argon :

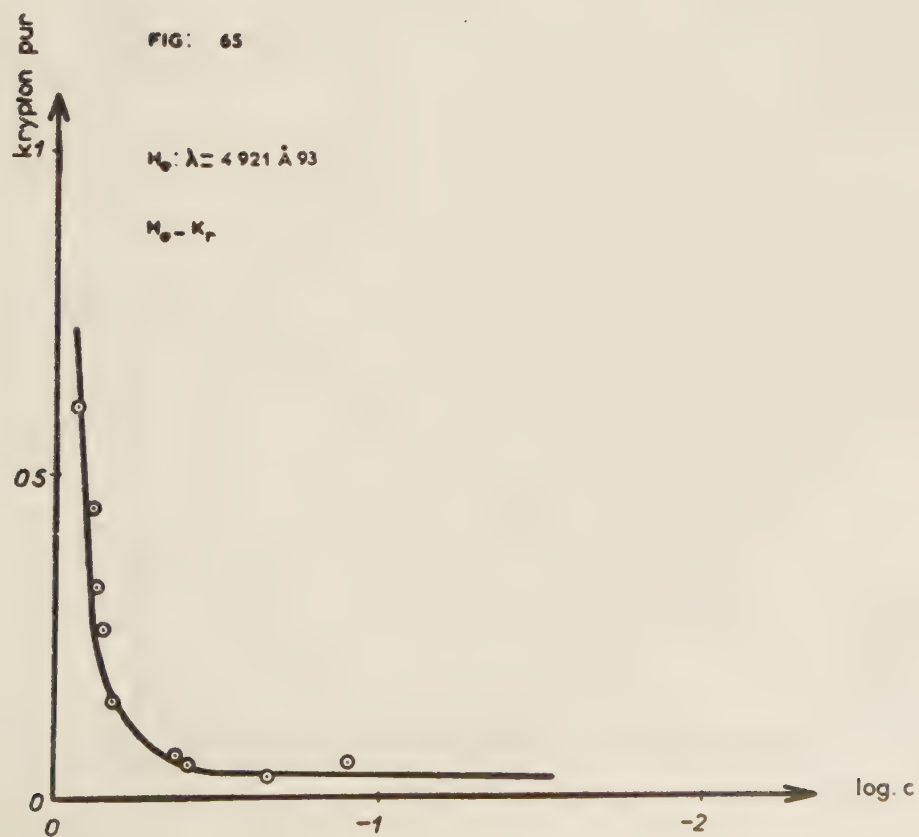
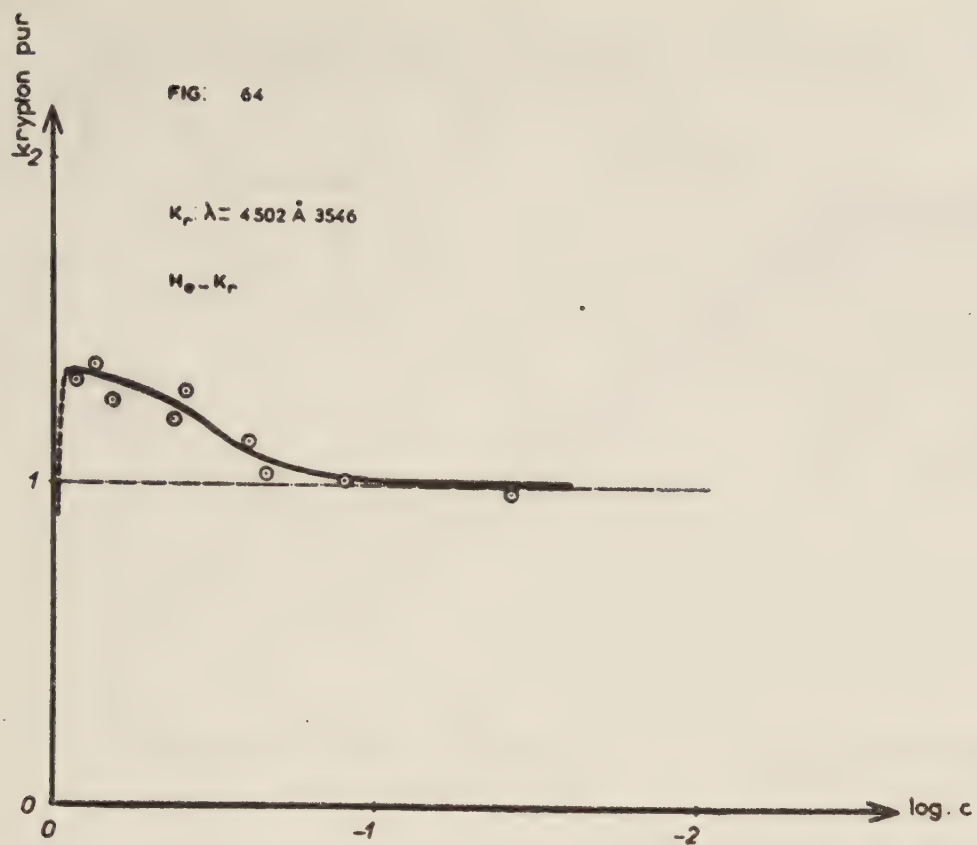
$$\begin{aligned} (7) \quad \lambda &= 4158,59 \text{ \AA} & 4 s 1^0 - 5 p 5 \\ \lambda &= 4209,68 \text{ \AA} & 4 s 1^0 - 5 p 2 \end{aligned}$$

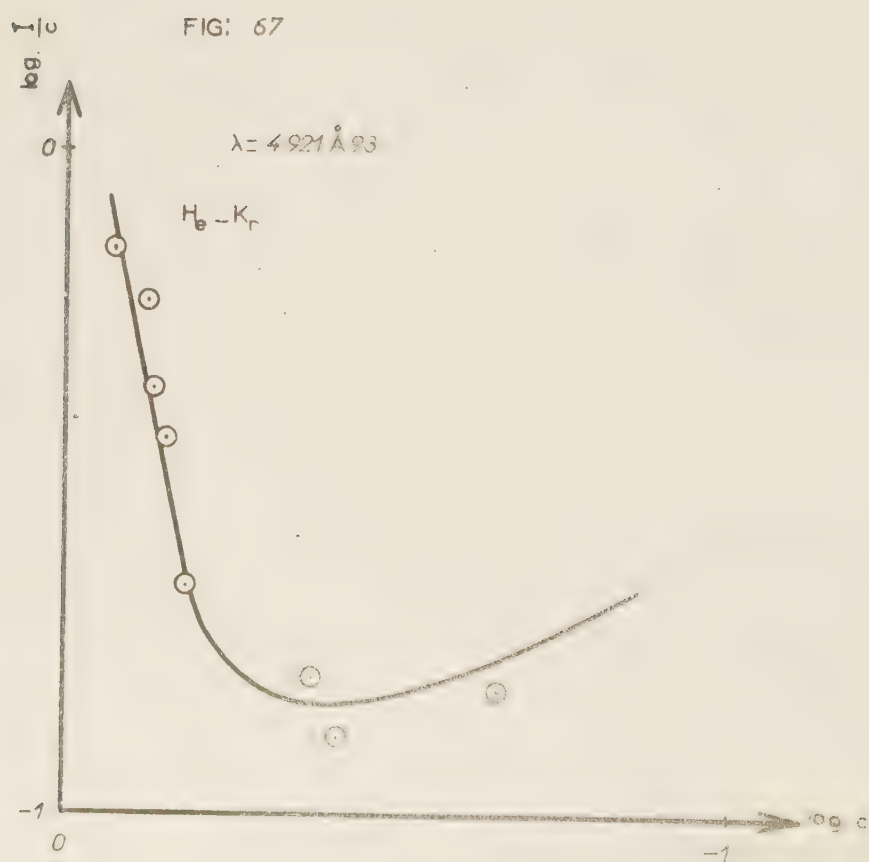
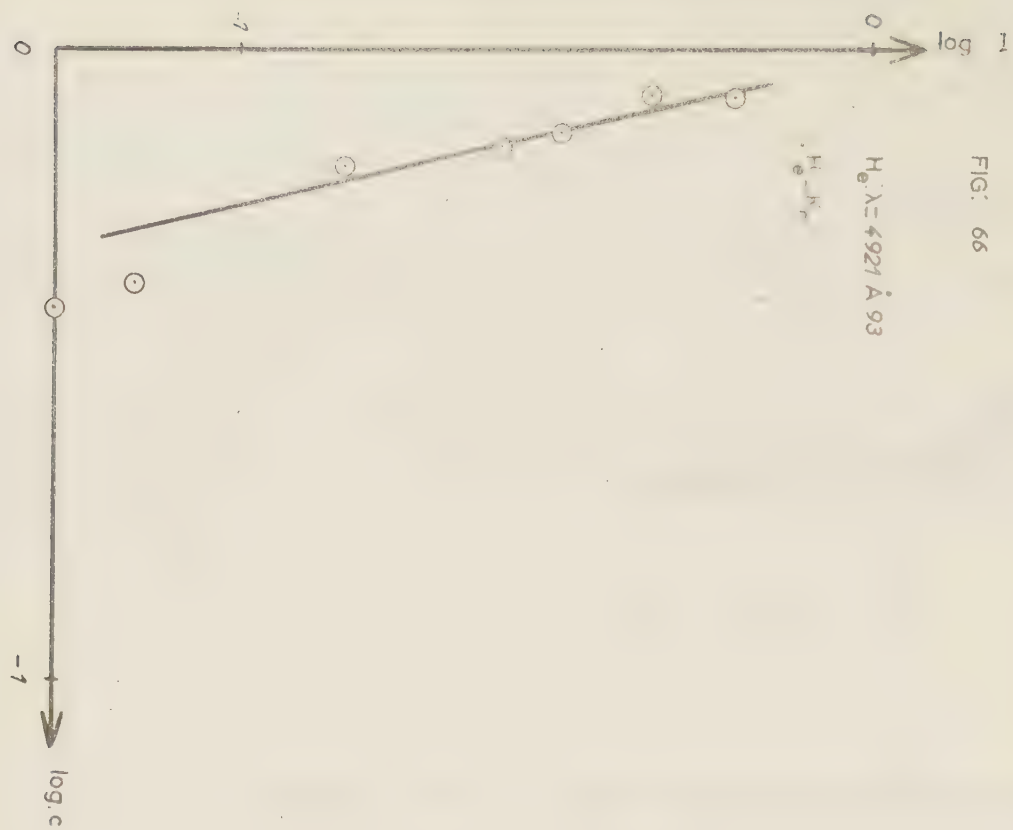
ont une intensité I qui décroît avec la concentration du gaz (Figure 80).

La fonction $\log I$ varie linéairement avec $\log C$ et $\log I/C$ diminue d'abord en même temps que C puis vers $C = 5 \times 10^{-1}$, croît lorsque la concentration continue à décroître (Figures 81 et 82).

Le mélange argon-krypton se comporte donc comme les mélanges hélium-néon.







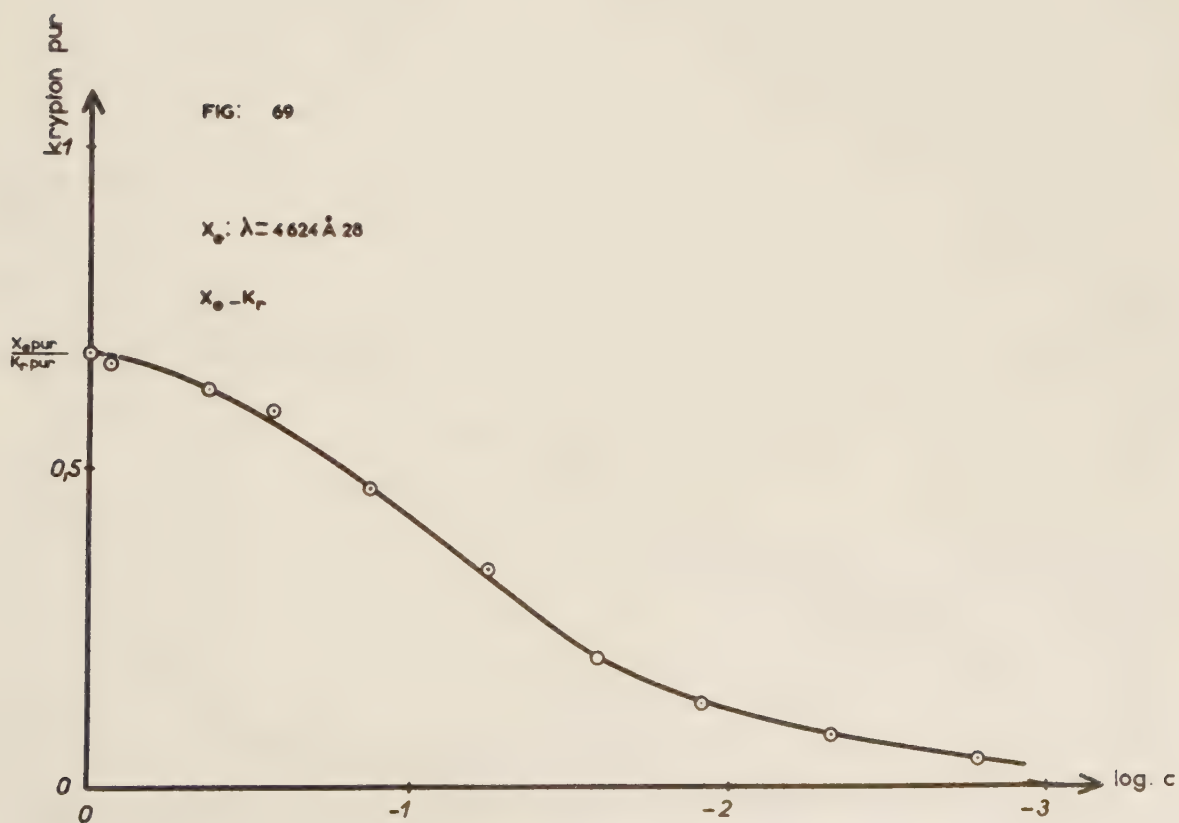
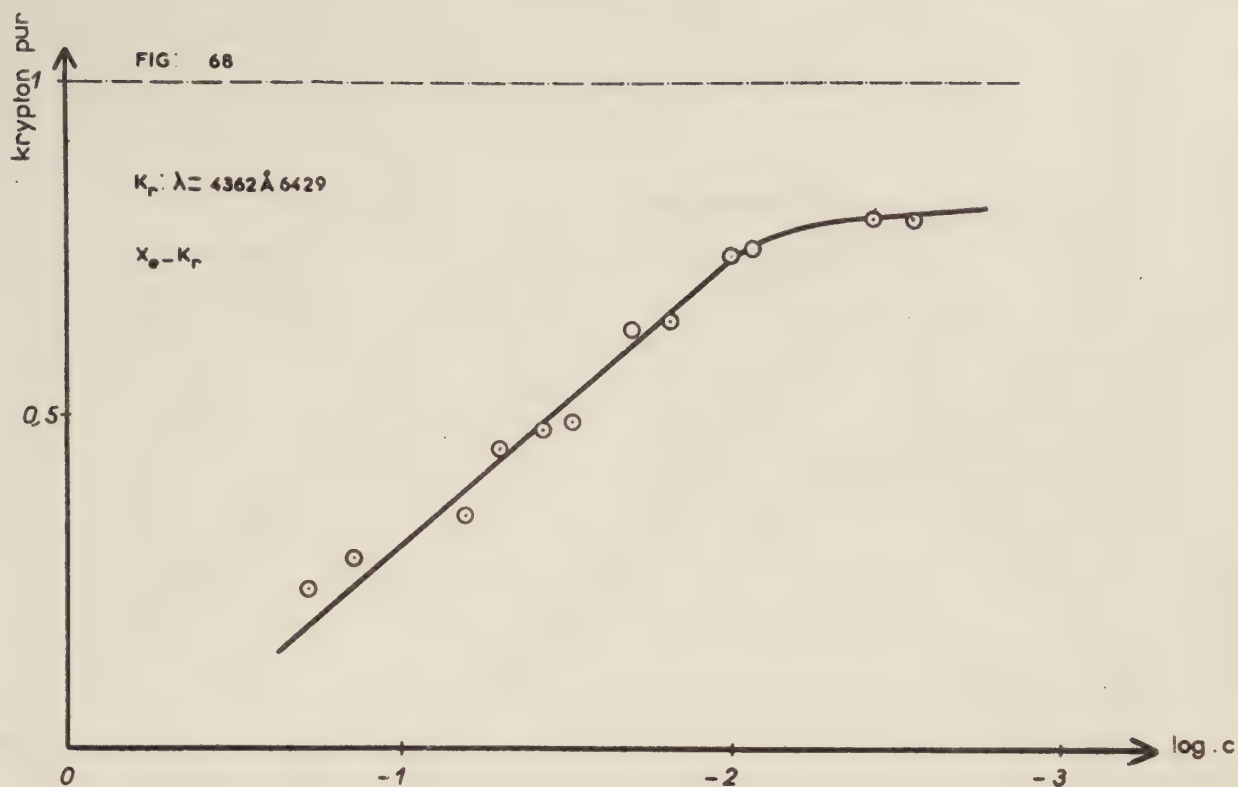


FIG. 70

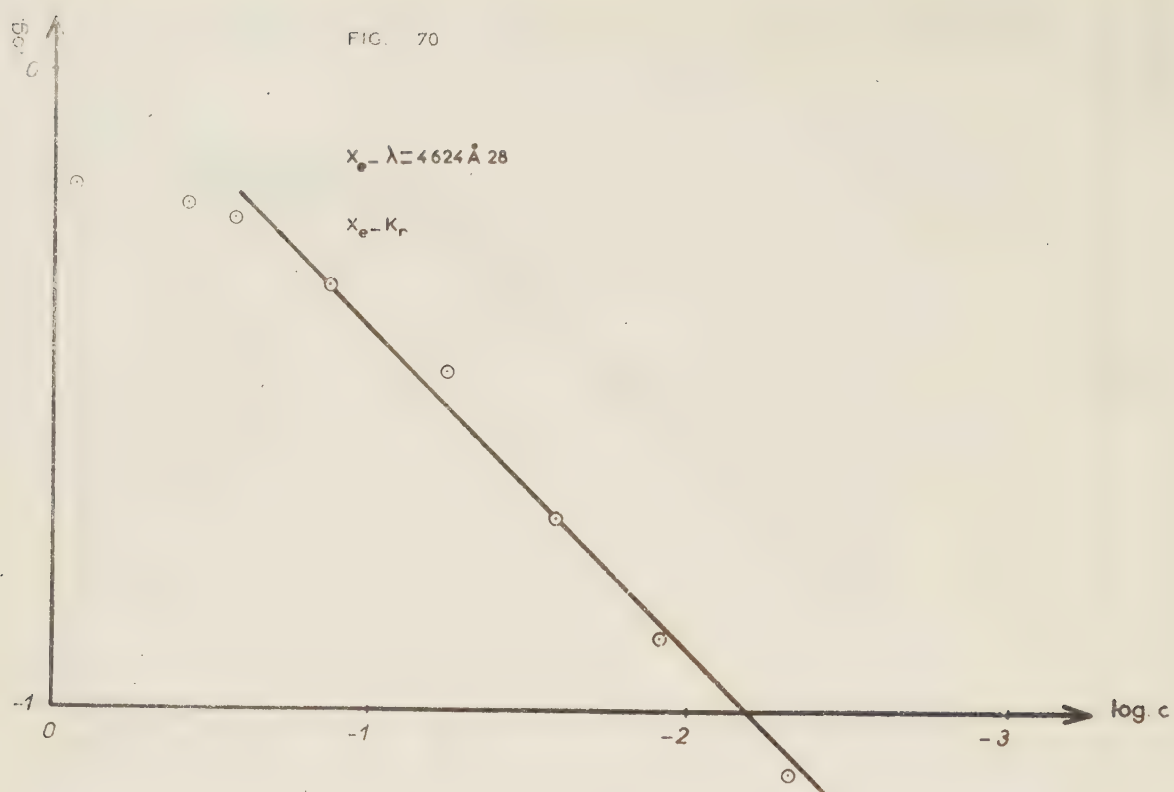
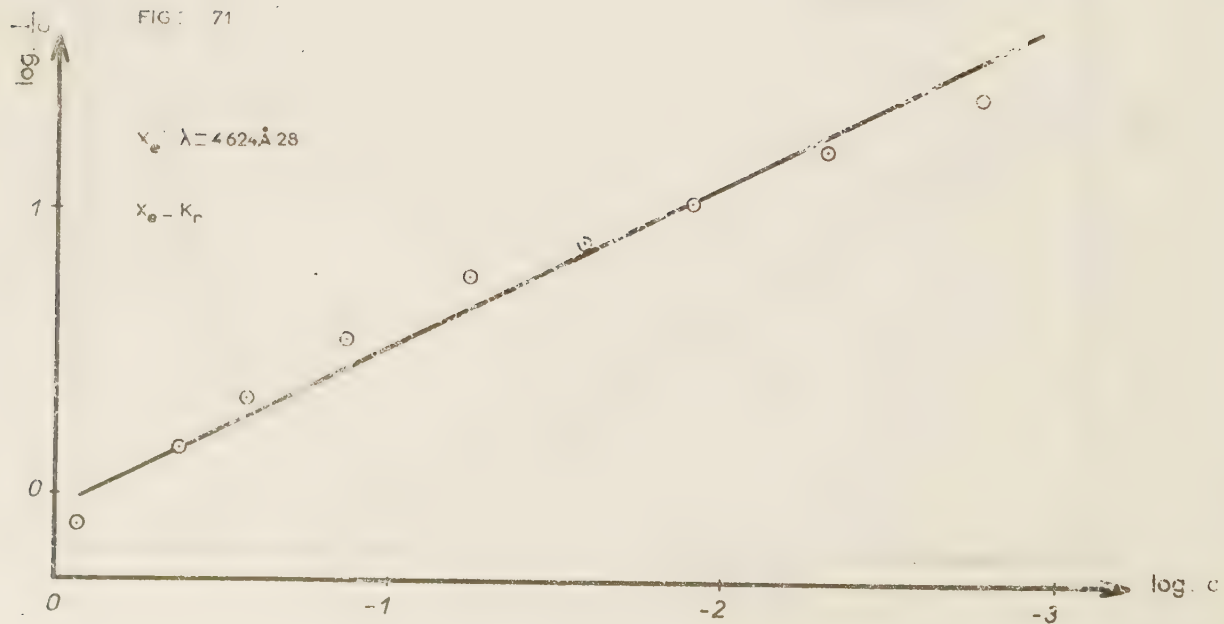
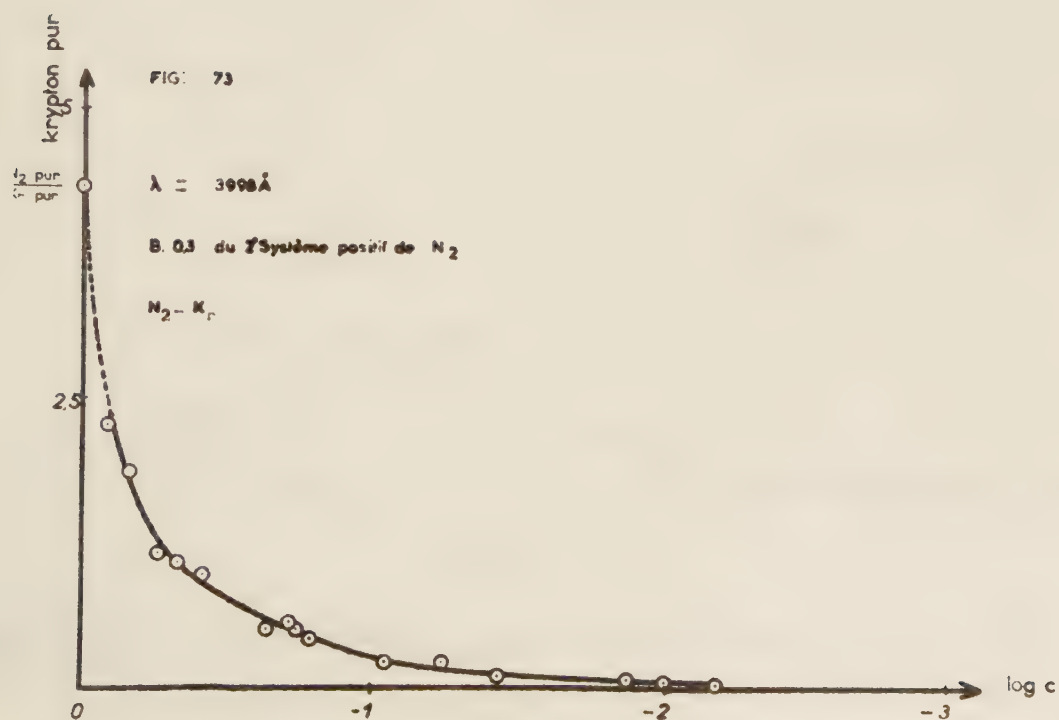
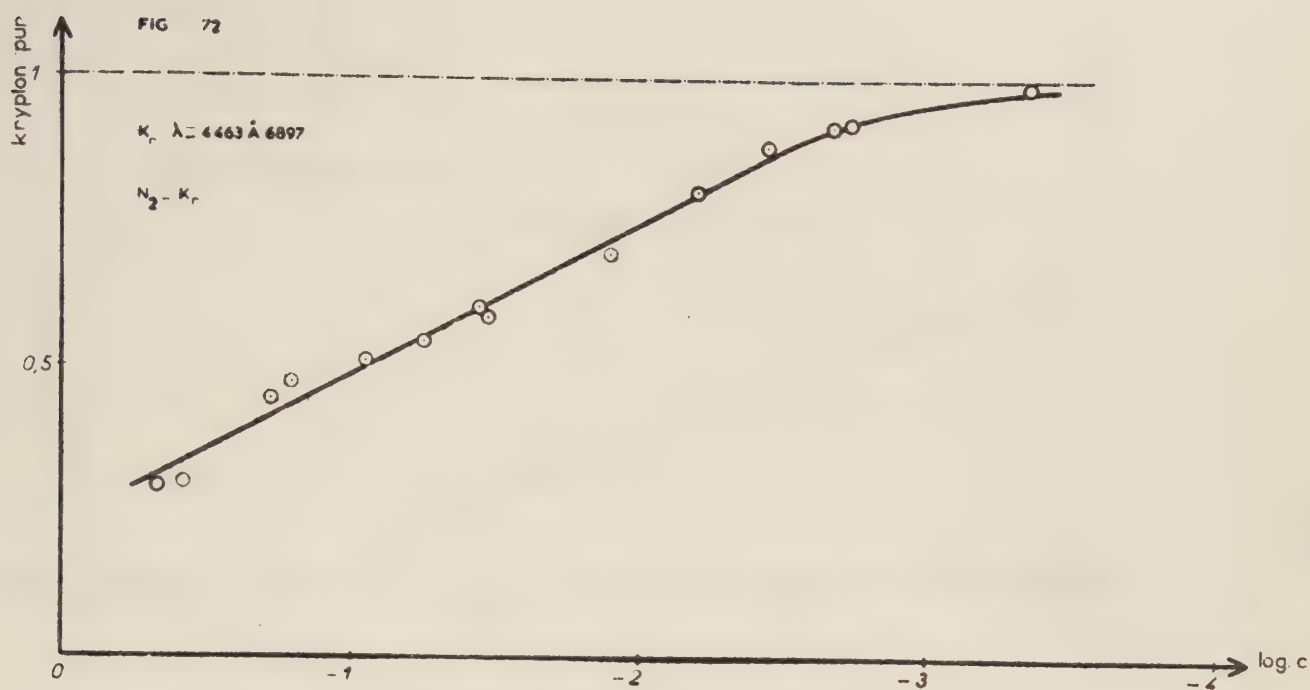
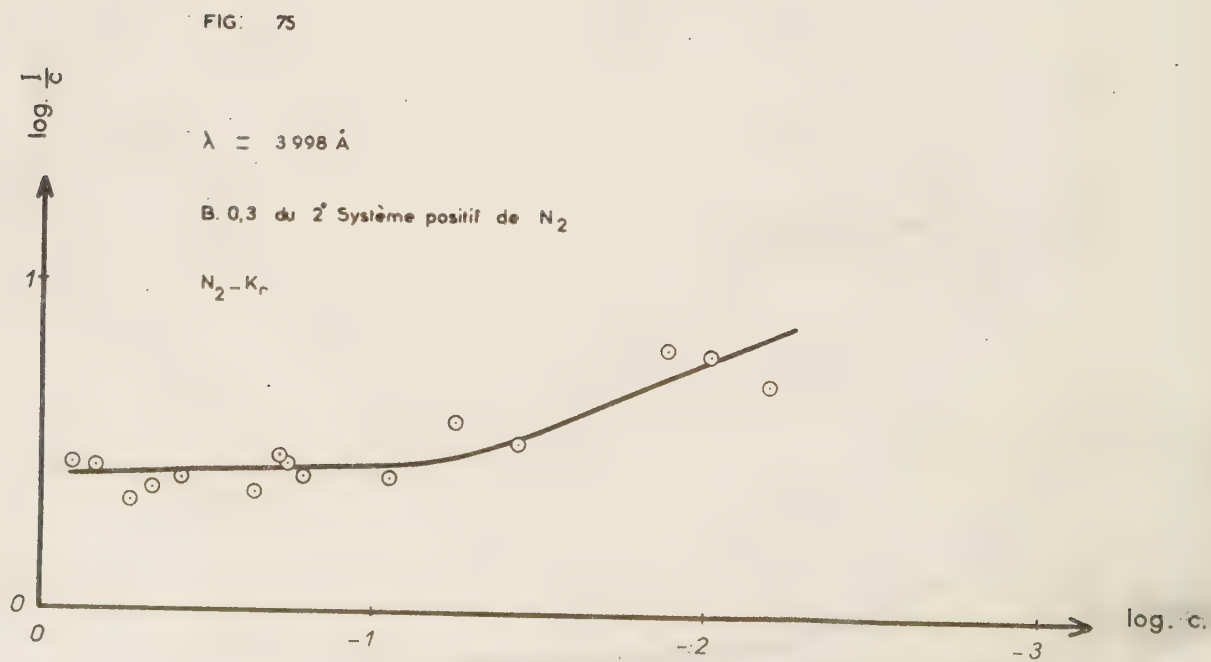
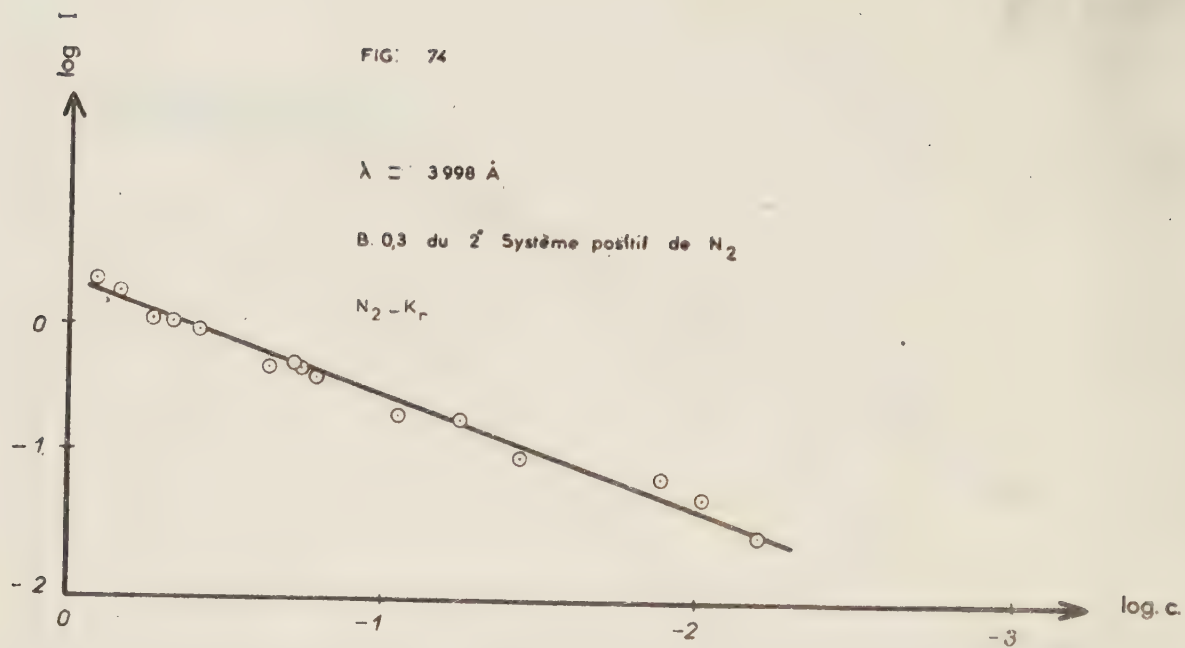


FIG. 71







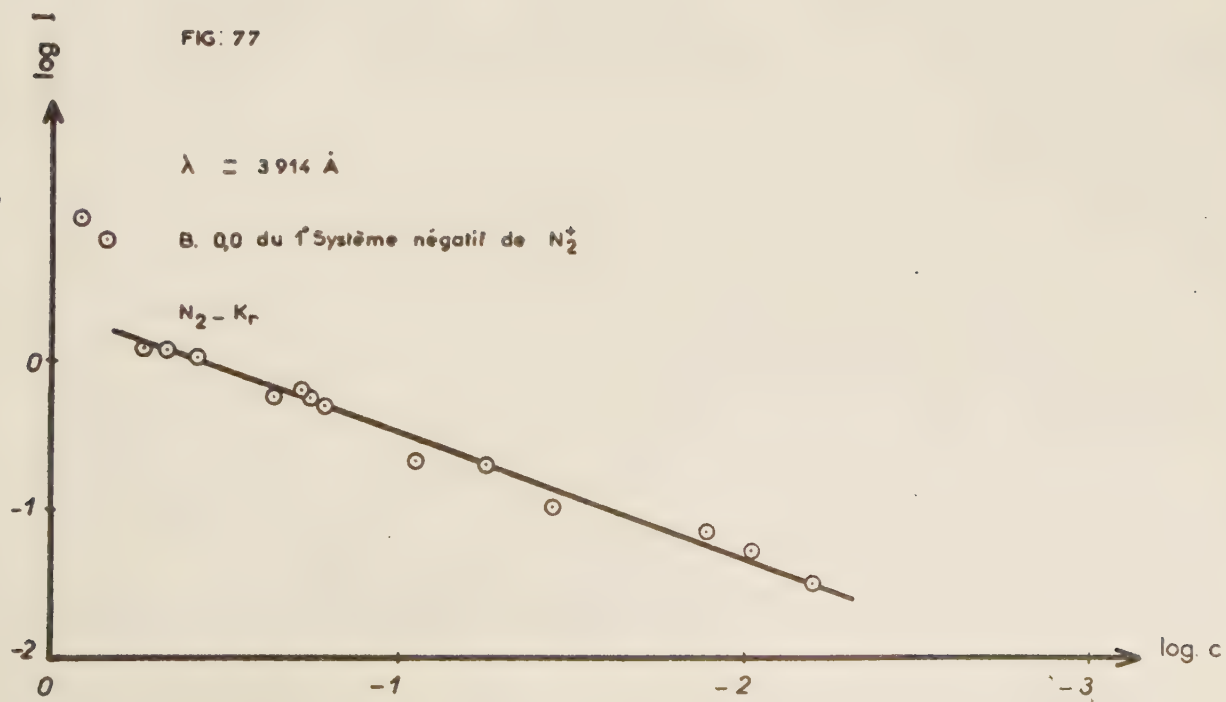
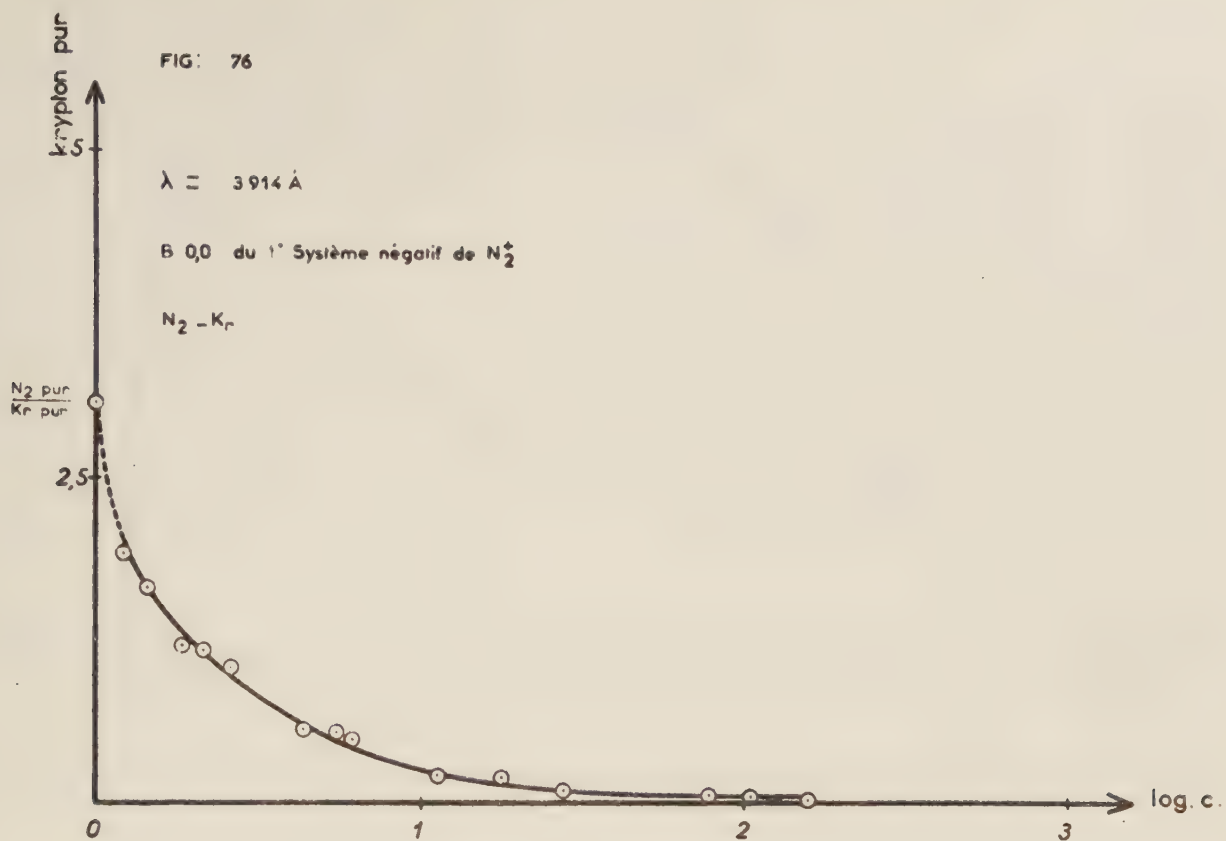


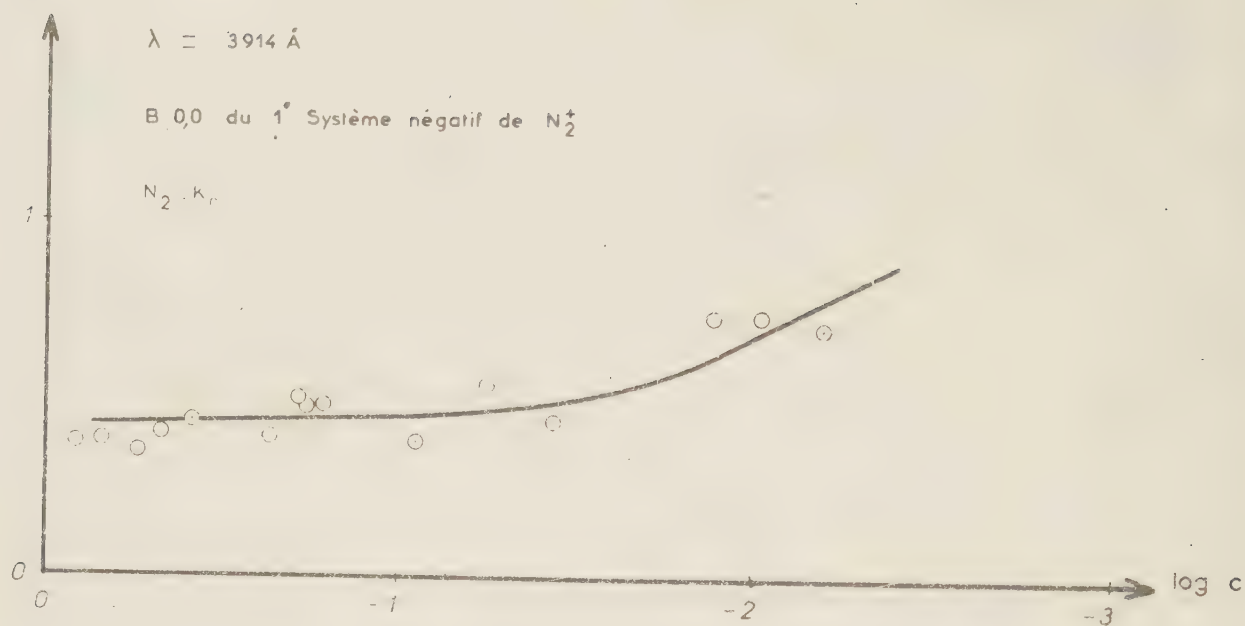
FIG 77.

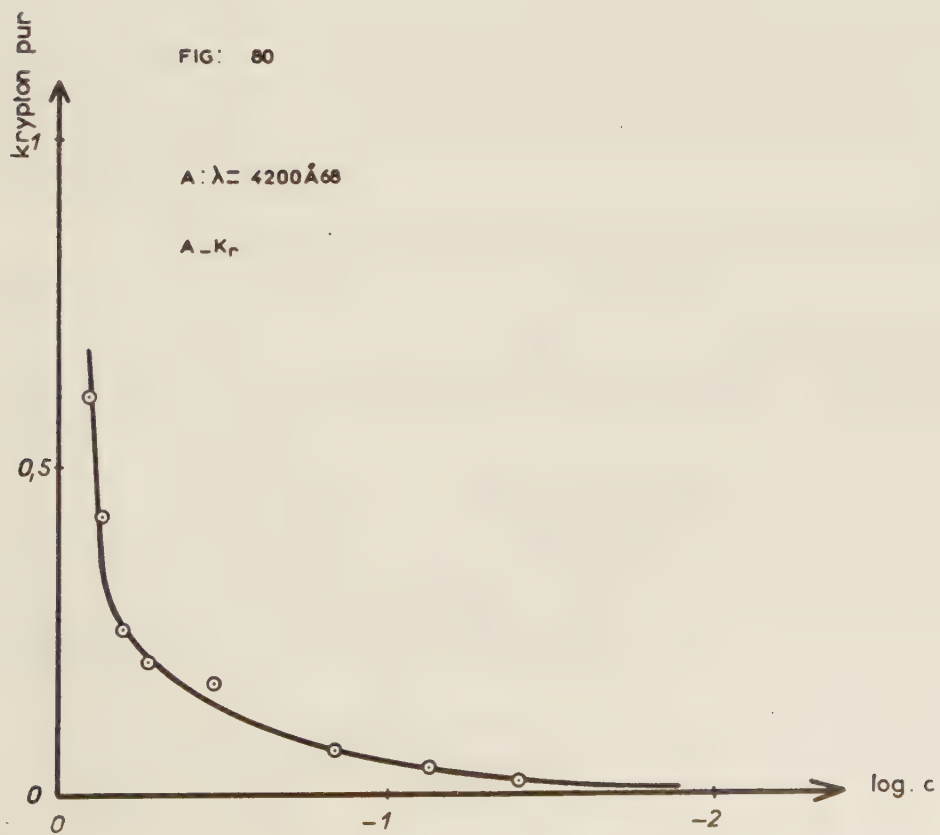
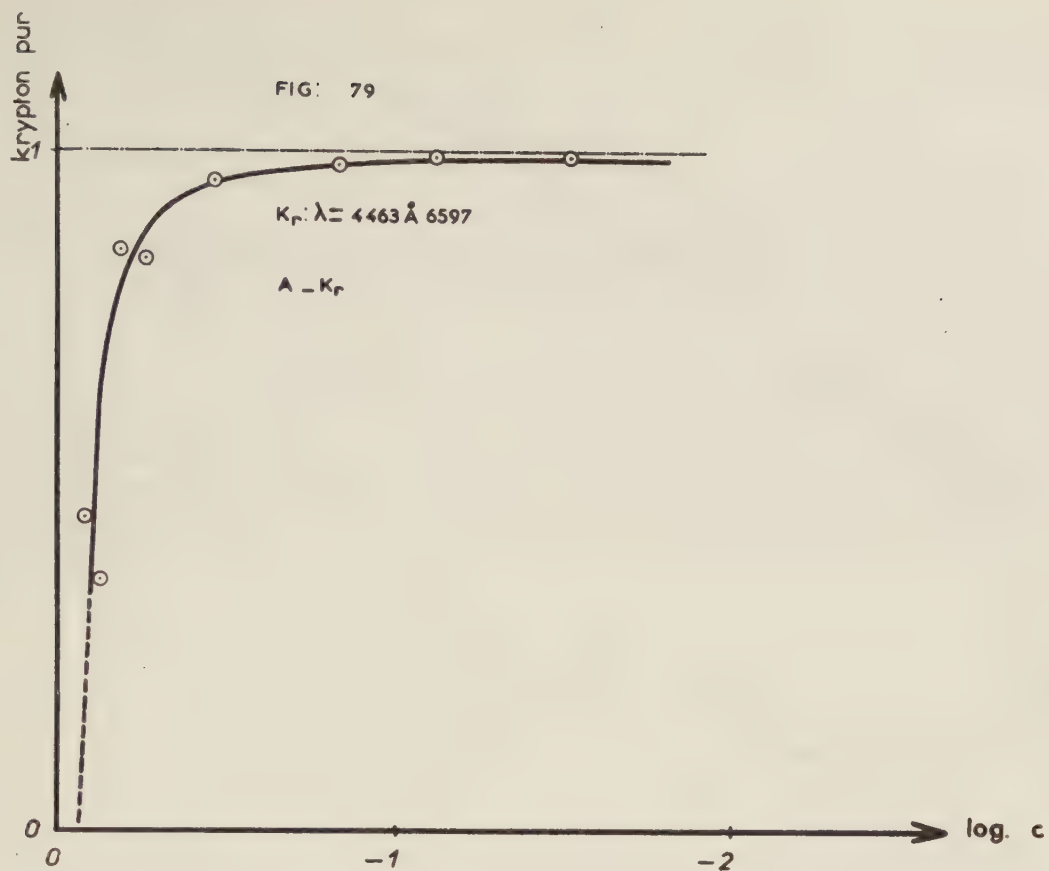
$\log \frac{I}{c}$

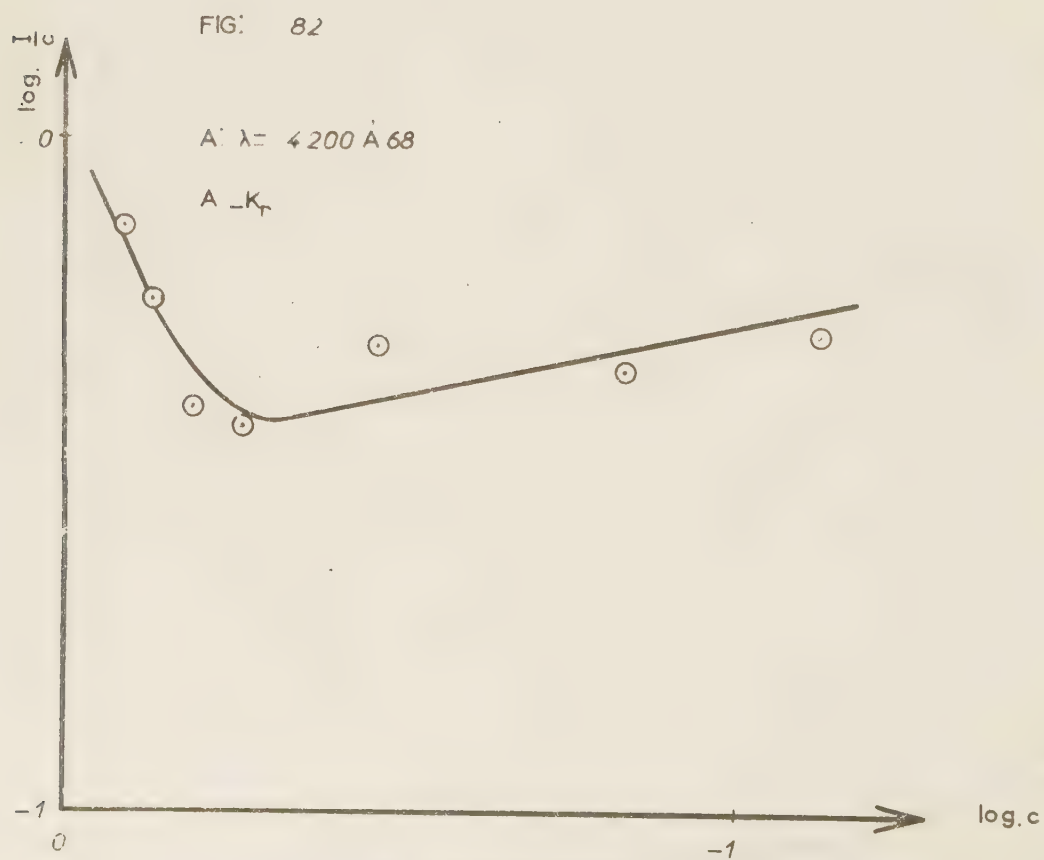
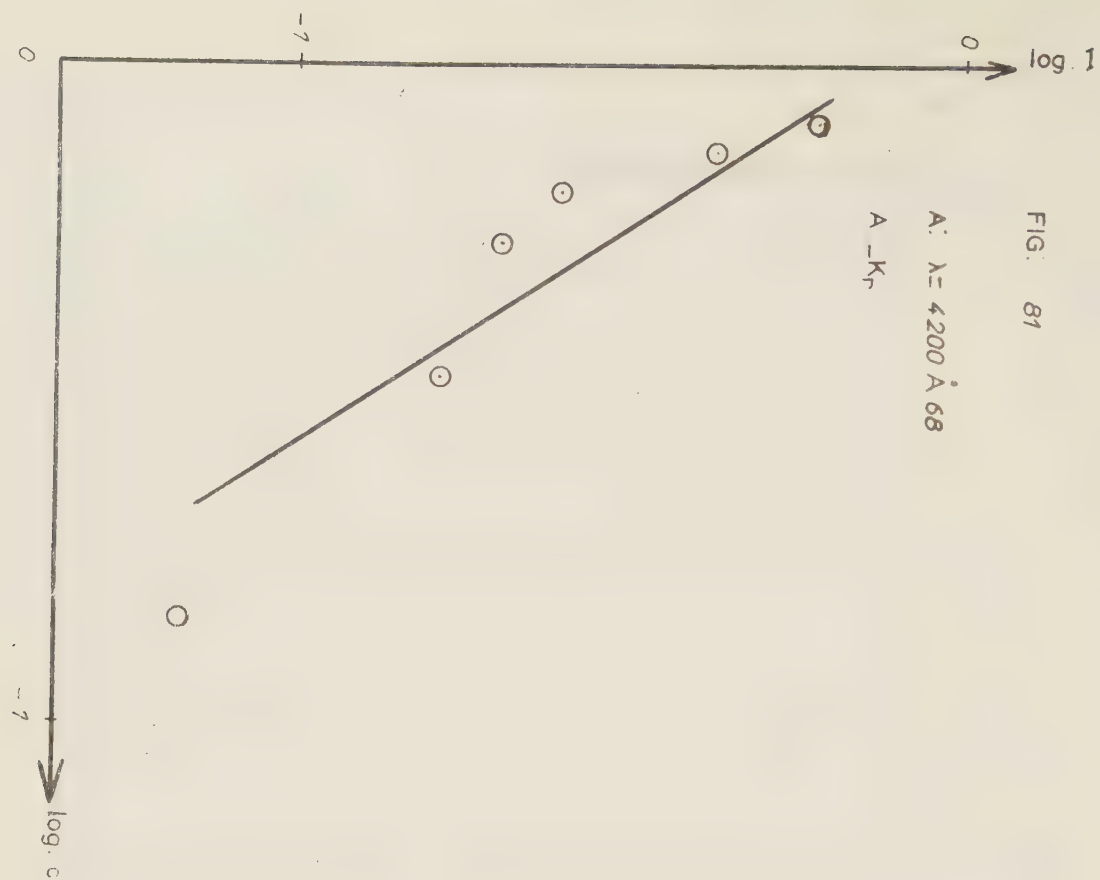
$$\lambda = 3914 \text{ \AA}$$

B 0,0 du 1^{er} Système négatif de N_2^+

$N_2 \cdot K_r$







CHAPITRE V

MELANGES AZOTE-NEON et KRYPTON-XENON

La pression d'utilisation est $p=1,2$ mm Hg. Elle est faible mais le maximum de l'intensité des raies du xénon en fonction de la pression étant très large, il est cependant possible de travailler avec une précision suffisante, en particulier si l'on expérimente sur des mélanges à forte concentration d'impureté, donc à faible pression partielle de xénon.

A) Mélanges azote-xénon.

I - Etude des raies du porteur.

Nous avons choisi les raies du xénon suivantes :

$$\begin{array}{ll} \lambda = 4923,15 \text{ \AA} & 1s_4 - 3p_9 \quad (J=1 \rightarrow J=2) \\ (7 \text{ bis}) & \\ \lambda = 4624,28 \text{ \AA} & 1s_5 - 3p_6 \quad (J=2 \rightarrow J=2) \end{array}$$

L'intensité évolue en fonction de $\log C$ de la même manière que pour les mélanges azote-krypton (Figure 83), $C_1 = 1,5 \times 10^{-3}$, ce qui pour une pression totale de $3,8$ mm Hg correspondrait à $C_1 = 4,7 \times 10^{-4}$.

II - Etude de l'impureté.

Nous avons examiné les variations d'intensité des arêtes d'une bande du 1er système négatif de N_2^+ et celles d'une bande du 2me système positif de N_2 .

L'intensité pour ces deux bandes varie de façon identique. Elle décroît avec C (Figures 84 et 87).

La courbe $\log I \text{ f } (\log C)$ est une droite pour les deux bandes (Figures 85 et 88). Quant au paramètre $\log I/C$, il diminue d'abord en même temps que C , puis à partir de $C = 3 \times 10^{-1}$, il augmente (Figures 86 et 89).

Alors que le xénon se comportait comme le krypton en présence d'azote, les bandes de ce dernier élément ne varient pas de la même manière dans les deux mélanges considérés. Les taux d'excitation et d'ionisation évoluent, dans les mélanges azote-xénon, comme le taux d'excitation de l'argon dans les mélanges argon-krypton.

TABLEAU 2

Groupe	Nature du mélange	Impureté		Porteur	
		$I = f(\log C)$ $C \searrow$	$\log I/C = f(\log C)$ $C \searrow$	$V_I(\text{eV})$	$V_M(\text{eV})$
A ₁	A - He	max. $5 \cdot 10^{-2}$	croît, linéaire de $6 \cdot 10^{-1}$ à $3 \cdot 10^{-3}$	24,580	19,8 20,7
	A - Ne	max. 10^{-1}	croît, linéaire de $6,7 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2}	21,559	16,6 16,7
	Xe - Ne	max. $1,2 \cdot 10^{-1}$	croît, linéaire de $3,7 \cdot 10^{-1}$ à $5 \cdot 10^{-4}$	21,559	16,6 16,7
	O ₂ - Ne			21,559	16,6 16,7
	N ₂ - Ne	1er N max. $3 \cdot 10^{-2}$ 2me P décr.	croît, linéaire croît, linéaire	21,559	16,6 16,7
	N ₂ - He	1er N max. $2 \cdot 10^{-2}$ 2me P décr.	croît, linéaire croît, linéaire	21,559	19,8 20,7
A ₂	Ne - He	décroît jusqu. 10^{-2}	croît, linéaire	24,580	19,8 20,7
	Kr - A	décroît jusqu. 10^{-2}	croît, linéaire	15,755	11,5 11,7
	Xe - Kr	décroît jusqu'à 10^{-3}	croît, linéaire	13,996	9,91
	Xe - A	constant puis décr. de 10^{-2} à 10^{-4}	croît, linéaire	15,755	11,5 11,7
	N ₂ - A	décr. jusqu'à 10^{-3}	croît, linéaire	15,755	11,5 11,7
A' ₂	N ₂ - Kr	décr. jusqu'à $4 \cdot 10^{-2}$	constant puis croît	13,996	9,91
	N ₂ - Xe	décroît jusqu. 10^{-2}	décroît puis croît	12,127	8,4
B ₁	A - Kr	décr. jusqu'à $4 \cdot 10^{-2}$	décroît puis croît	13,996	9,91
	He - Ne	décr. jusqu'à $6 \cdot 10^{-2}$	décroît avec un changement de pente	21,559	16,6 16,7
	Kr - Xe	décr. jusqu'à 10^{-1}	décroît, linéaire	12,127	8,4
B ₂	Ne - A	décr. jusqu'à $2 \cdot 10^{-2}$	décroît, puis croît	15,755	11,5 11,7
	He - Kr	décr. jusqu'à 10^{-1}	décroît, puis croît	13,996	9,91

TABLEAU 2

Impureté		Porteur	
I (eV)	$V_{M'}$ (eV)	C_1 (3, 8 mm Hg)	$\log \frac{1 - I}{I C_1} = f(\log C)$
, 755	11, 5 11, 7	$5 \cdot 10^{-3}$	linéaire de $2 \cdot 10^{-1}$ à $7, 5 \cdot 10^{-3}$
, 755	11, 5 11, 7	$4 \cdot 10^{-3}$	linéaire de $2, 5 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
, 127	8, 4	$6 \cdot 10^{-4}$	linéaire de $2, 5 \cdot 10^{-2}$ à $8 \cdot 10^{-2}$
, 075	1, 0 1, 8	$2 \cdot 10^{-4}$	linéaire de $5, 5 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-1}$
, 580	6, 15 8, 58	$6 \cdot 10^{-4}$	linéaire de $6 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-3}
, 580	6, 15 8, 58	$7 \cdot 10^{-5}$	linéaire de $1, 7 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-4}
, 559	16, 6 16, 7	$1, 5 \cdot 10^{-2}$	linéaire de $5 \cdot 10^{-1}$ à $2 \cdot 10^{-2}$
, 996	9, 91	$4, 9 \cdot 10^{-3}$	linéaire de $3 \cdot 10^{-1}$ à $2 \cdot 10^{-2}$
, 127	8, 4	$3, 1 \cdot 10^{-3}$	linéaire de $2 \cdot 10^{-1}$ à 10^{-2}
, 127	8, 4	$1, 1 \cdot 10^{-3}$	linéaire de $6 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-3}$
, 580	6, 15 8, 58	$3, 5 \cdot 10^{-4}$	linéaire de $1, 2 \cdot 10^{-2}$ à $7 \cdot 10^{-2}$
, 580	6, 15 8, 58	$5, 8 \cdot 10^{-4}$	non linéaire
, 580	6, 15 8, 58	$4, 7 \cdot 10^{-4}$	non linéaire
, 575	11, 5 11, 7	$2 \cdot 10^{-1}$	non linéaire
, 580	19, 8 20, 7	$3 \cdot 10^{-1}$	non linéaire
, 996	9, 91	$1, 2 \cdot 10^{-1}$	non linéaire
, 559	16, 6 16, 7		non linéaire
, 580	19, 8 20, 7		non linéaire

B) Mélanges krypton-xénon.

I - Etude du porteur.

L'intensité des raies du xénon :

$$(7 \text{ bis}) \quad \begin{array}{ll} \lambda = 4624,28 \text{ \AA} & 1 s_5 - 3 p_6 (J = 2 \rightarrow J = 2) \\ \lambda = 4923,15 \text{ \AA} & 1 s_4 - 3 p_9 (J = 1 \rightarrow J = 2) \end{array}$$

varie en fonction de $\log C$ comme celle des raies du krypton dans les mélanges argon-krypton (Figure 90).

$$C_1 = 4 \times 10^{-1}$$

Pour $p = 3,8 \text{ mm Hg}$, elle devrait être :

$$C_1 = 1,2 \times 10^{-1}$$

II - Etude de l'impureté.

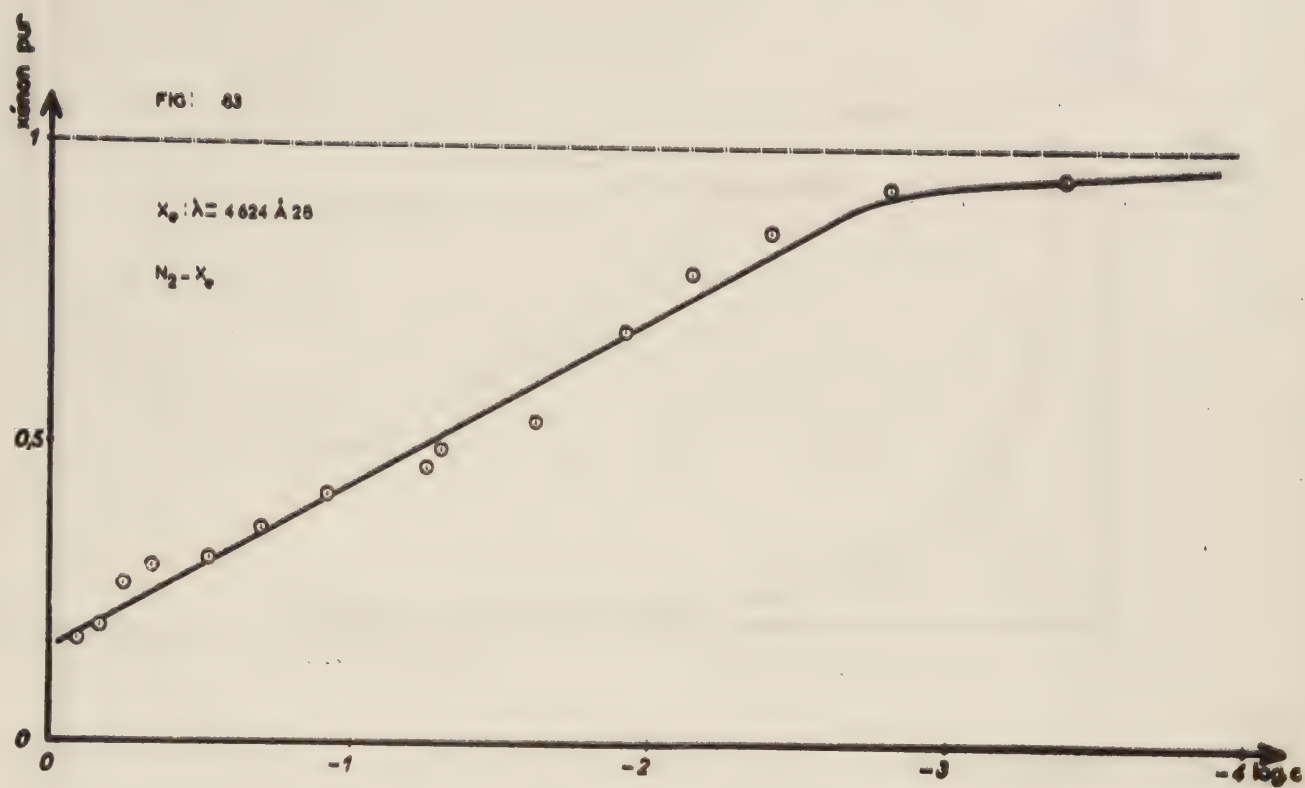
L'intensité des raies du krypton :

$$(7 \text{ bis}) \quad \begin{array}{ll} \lambda = 4463,6897 \text{ \AA} & 1 s_4 - 3 p_7 (J = 1 \rightarrow J = 1) \\ \lambda = 4273,9705 \text{ \AA} & 1 s_5 - 3 p_6 (J = 2 \rightarrow J = 2) \end{array}$$

décroît avec la concentration en krypton (Figure 91). La courbe $\log I = f(\log C)$ est à peu près une droite (Figure 92) et dans ce cas, $\log I/C$ diminue constamment, en même temps que la concentration, jusqu'à la limite de mesure de l'intensité de l'émission de l'impureté (Figure 93).

C'est le seul mélange où le taux d'excitation décroît de façon continue avec la concentration de l'impureté.

Le tableau 2 donne un résumé de tous les résultats expérimentaux obtenus.



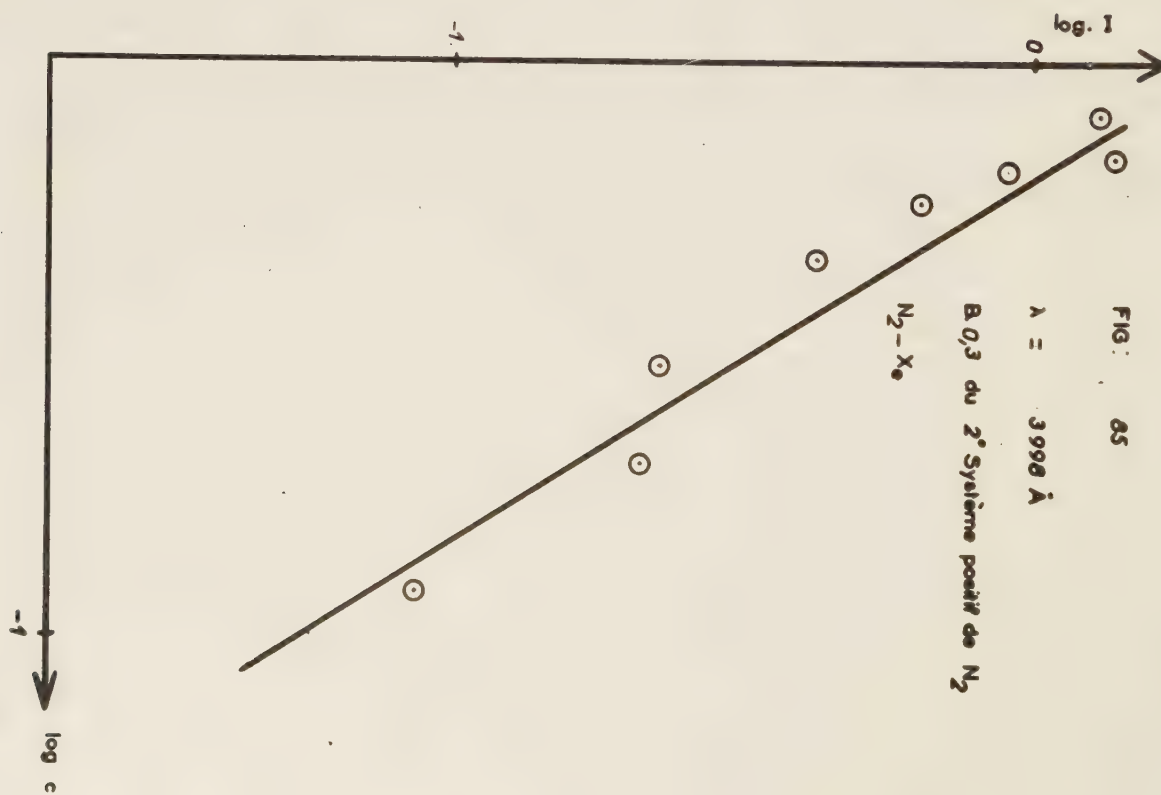
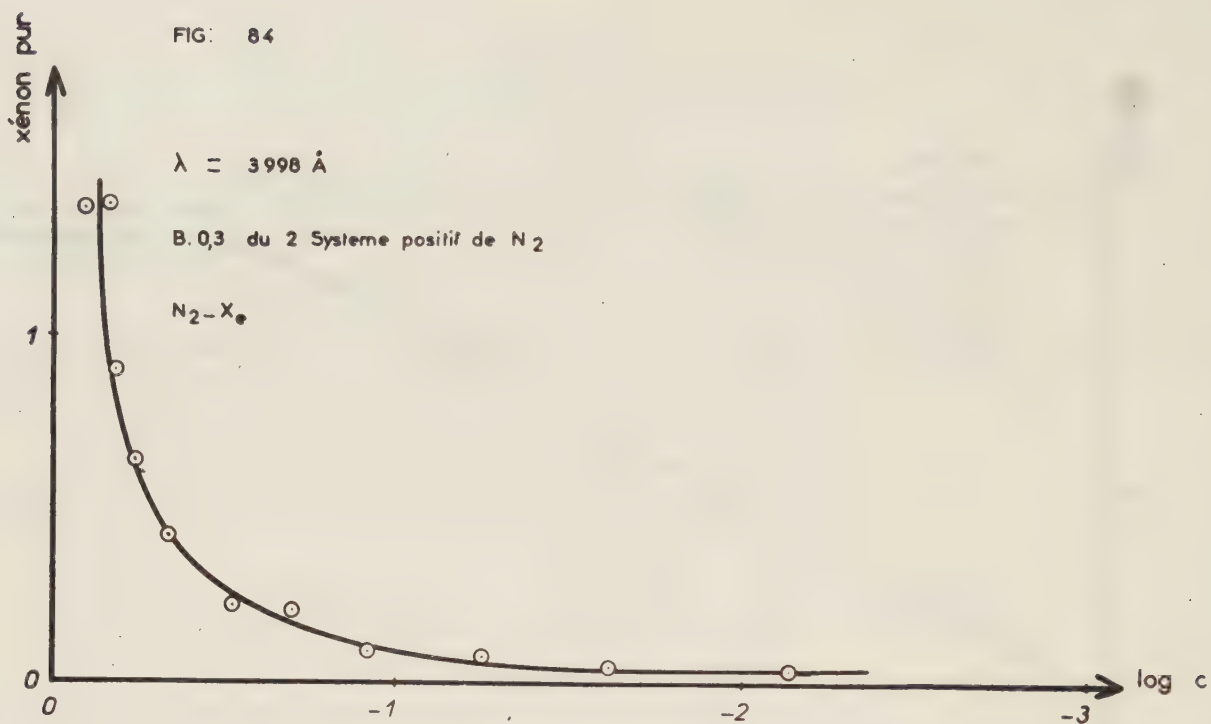
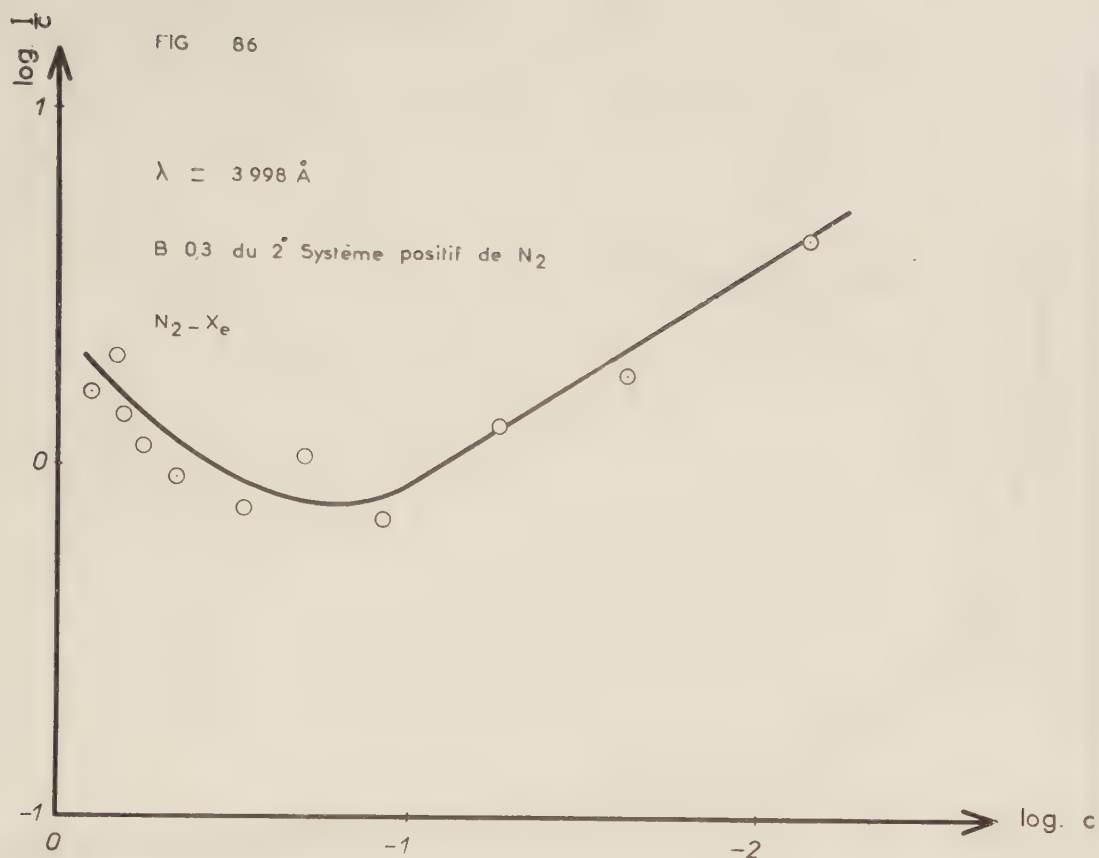


FIG 86



xénon pur

FIG: 87

$$\lambda = 3914 \text{ \AA}$$

B.00 du 1^{er} Système négatif de N_2^+

$N_2 - Xe$

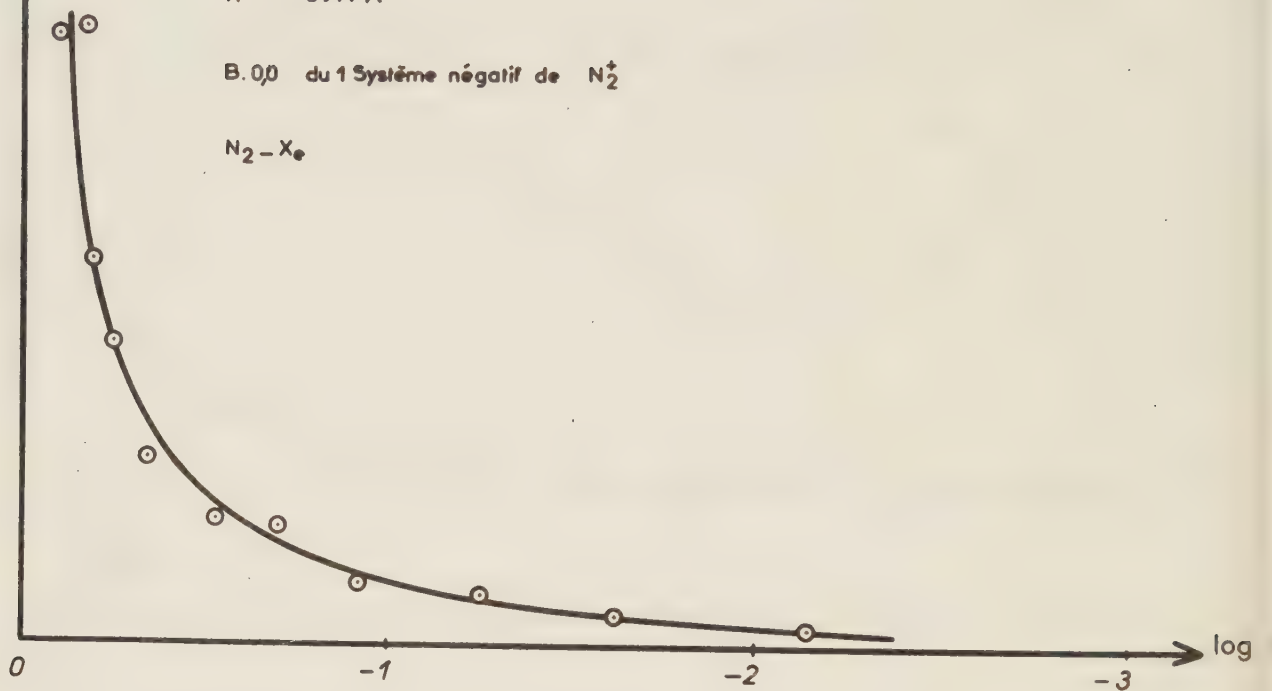
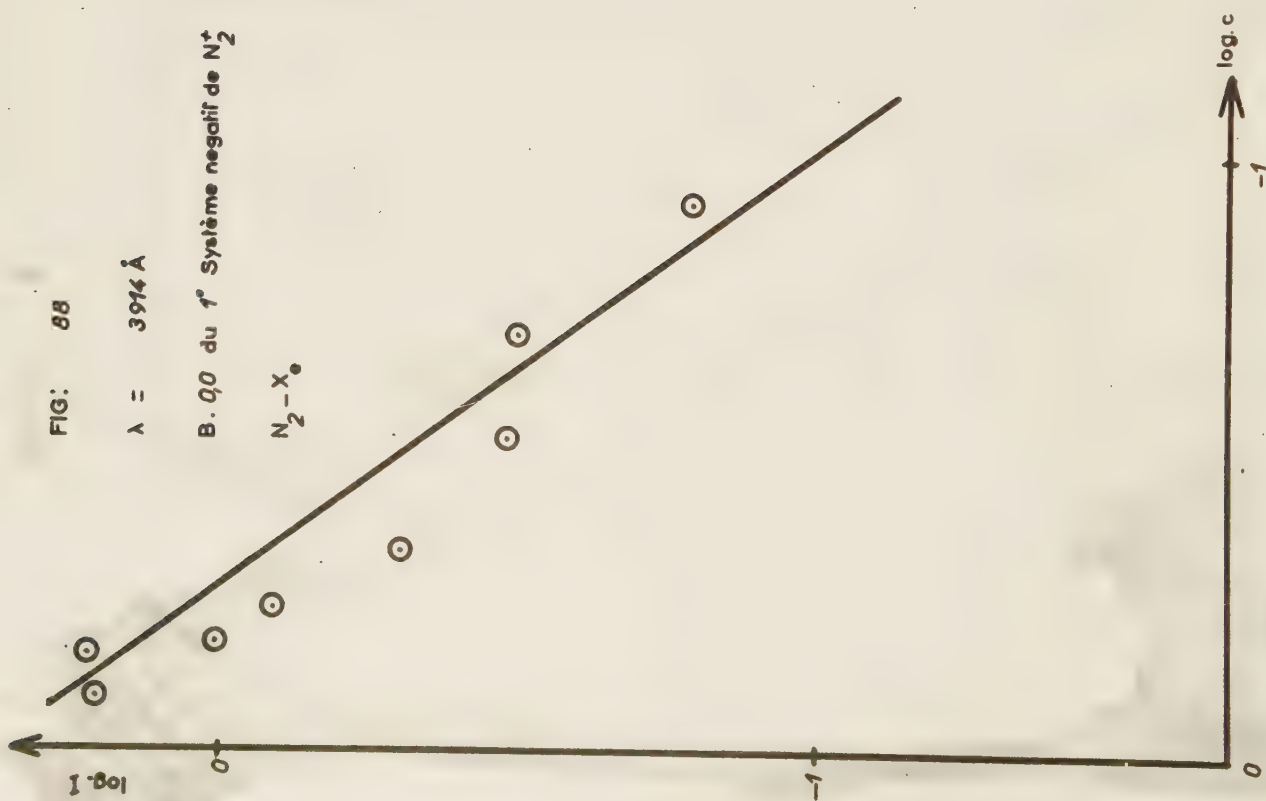


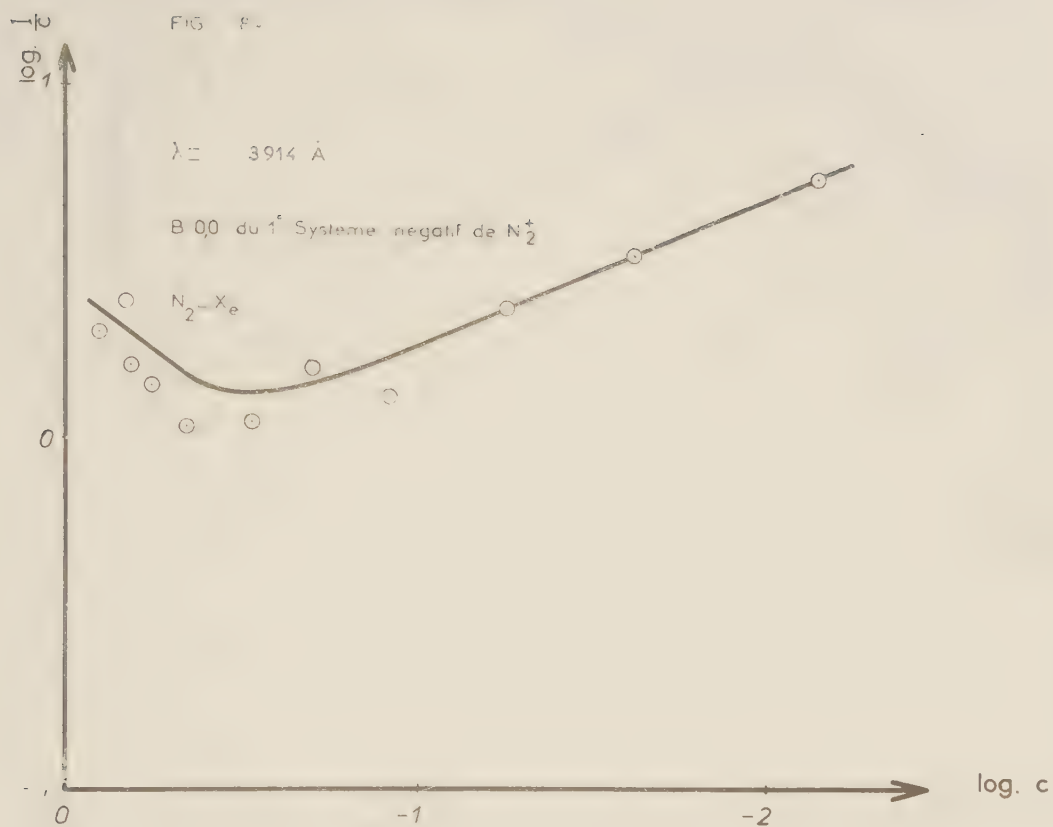
FIG: 88

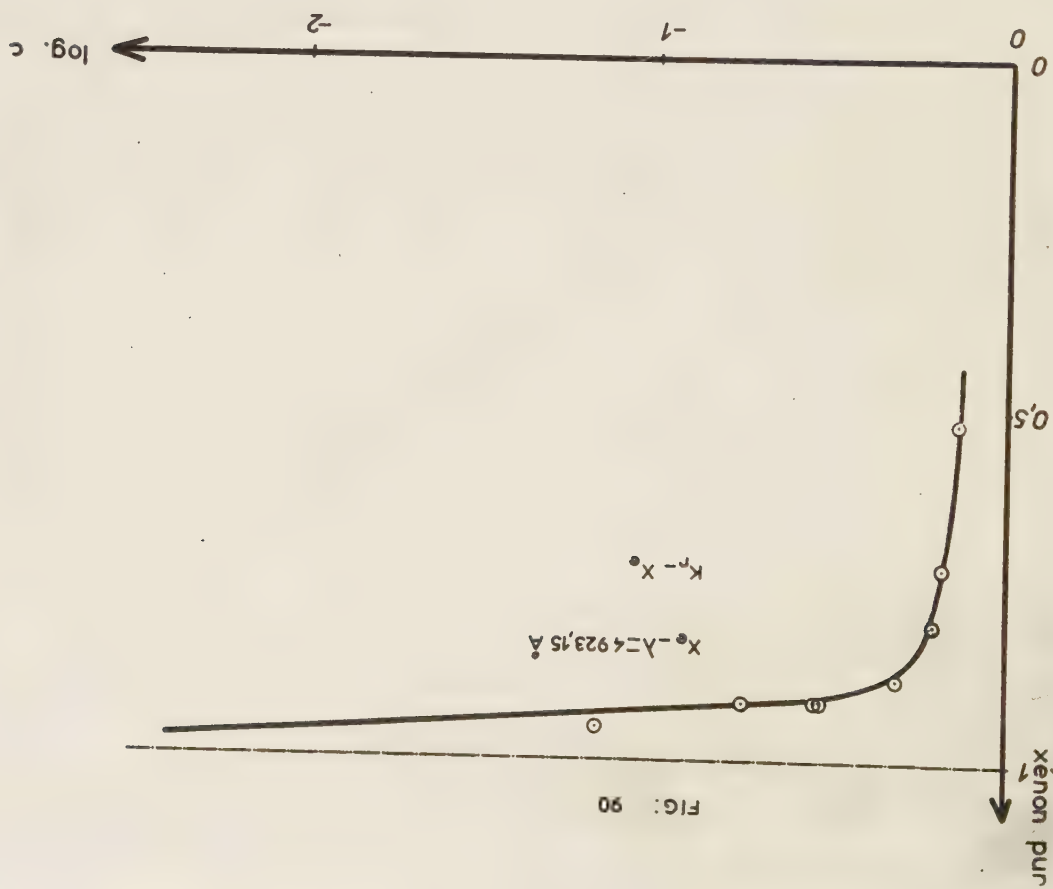
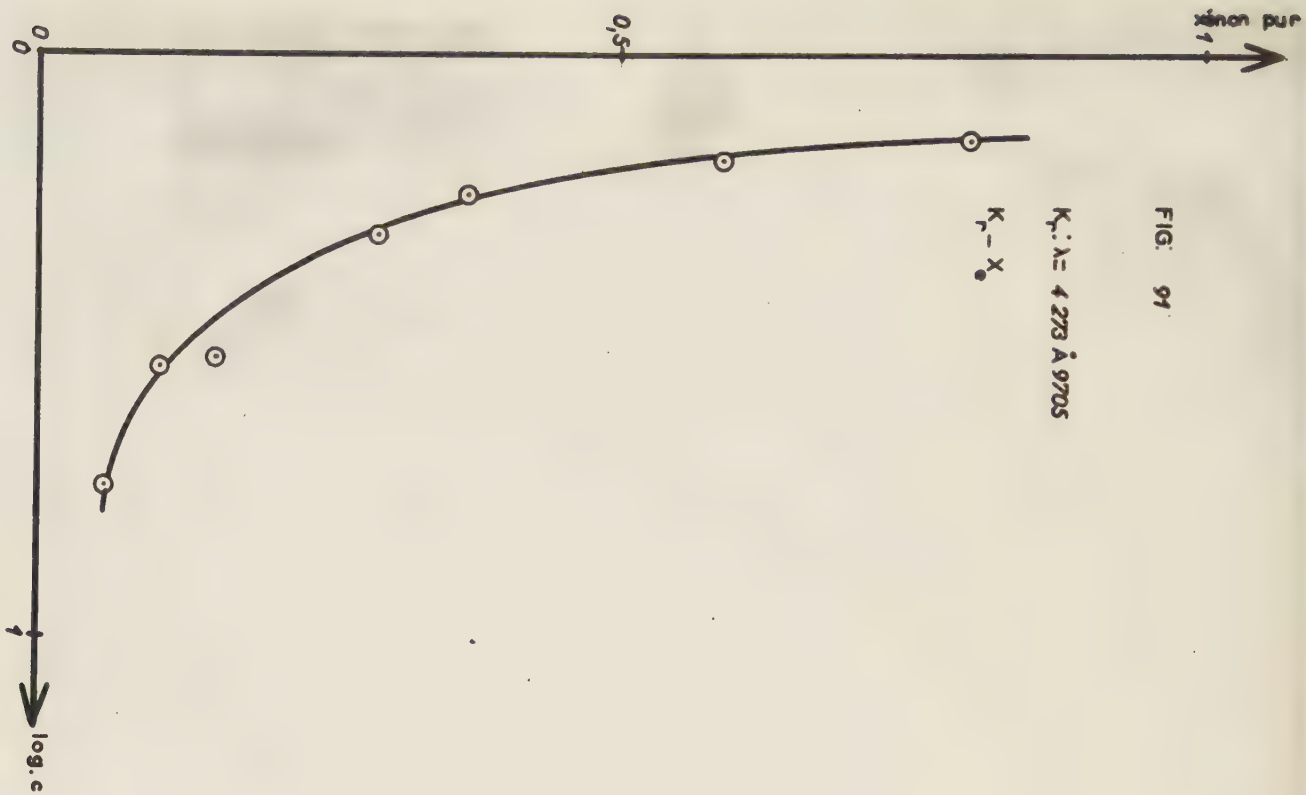
$$\lambda = 3914 \text{ \AA}$$

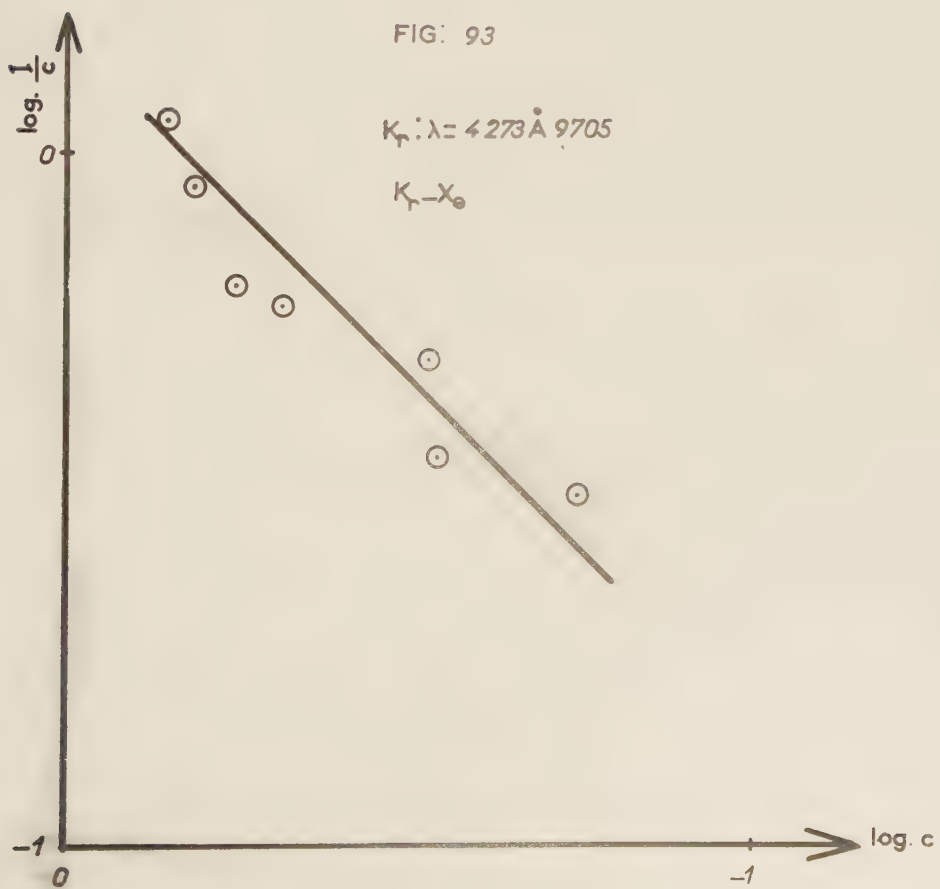
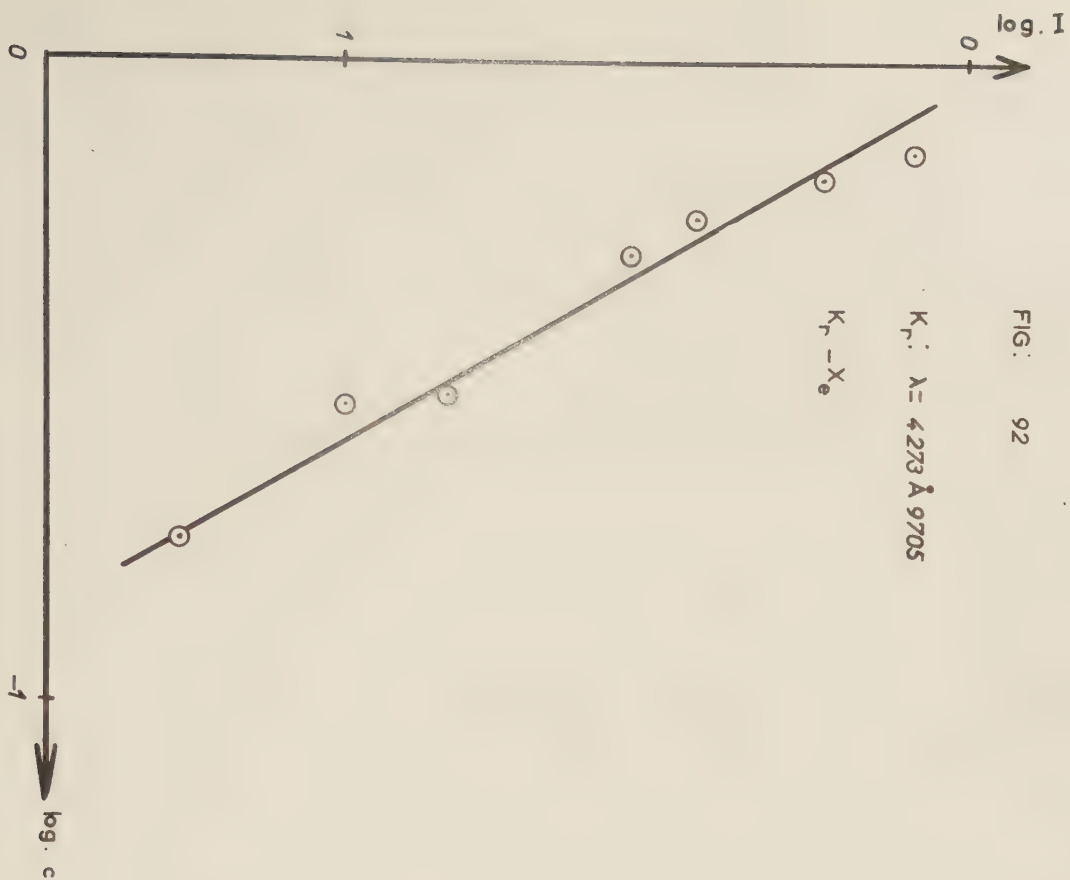
B.00 du 1^{er} Système négatif de N_2^+

$N_2 - Xe$









TROISIEME PARTIE

-o-o-

DISCUSSION DES RESULTATS

CHAPITRE I

CLASSIFICATION DES MELANGES.

L'examen des mesures d'intensité pour les divers mélanges étudiés montre :

a) que deux impuretés peuvent se comporter de la même manière dans un même porteur; c'est le cas par exemple de l'argon et du xénon dans le néon.

b) qu'une même impureté peut se comporter de la même manière dans deux porteurs différents; exemple : argon dans l'hélium ou le néon. Aussi nous n'avons pas groupé les mélanges suivant leur porteur ou leur impureté, mais selon l'analogie de leurs propriétés.

Nous nous sommes basés surtout sur les variations de l'intensité I des raies de l'impureté et de la quantité $\log I/C$ en fonction de la concentration dans le mélange. Nous avons donc divisé les mélanges en cinq catégories notées : A_1 , A_2 , A'_2 , B_1 , B_2 .

Pour les mélanges A_1 , l'intensité $I = f(\log C)$ des raies ou bandes de l'impureté passe par un maximum, tandis que la fonction $\log I/C$ pouvant représenter la variation du taux d'excitation ou d'ionisation de cette impureté croît quand la concentration diminue.

Dans le cas des mélanges A_2 , cette intensité décroît en même temps que la concentration, tandis que le paramètre $\log I/C$ augmente quand C diminue.

Les deux mélanges azote-krypton et azote-xénon forment le sous-groupe A'_2 . Par les variations de l'intensité des bandes de l'azote et des raies du porteur ils se rattachent plutôt aux mélanges du groupe A_2 . Cependant la quantité $\log I/C$ présente une anomalie que l'on retrouve dans la classe B_1 . Pour ces derniers mélanges, en effet, on constate que l'intensité des raies de l'impureté décroît régulièrement avec la concentration et que la fonction $\log I/C$ commence par diminuer en même temps que C et présente ensuite un

brusque changement de pente.

Exceptionnellement pour les mélanges krypton-xénon, la pente reste la même et la quantité $\log I/C$ décroît continuellement avec C .

Cette variation complexe de la fonction $\log I/C = f(\log C)$ se retrouve dans le groupe B_2 . La grande différence entre les mélanges des deux sous-groupes B_1 et B_2 se situe dans le comportement du porteur. Pour des concentrations élevées en impuretés, l'intensité des raies du porteur est supérieure à celle obtenue lorsque ce dernier est pur (tableau 2).

CHAPITRE II

COMPARAISON DES COURBES OBTENUES POUR DES MELANGES CONTENANT LES DEUX MEMES CONSTITUANTS A DES CONCENTRATIONS TRES DIFFERENTES.

Cette classification étant faite, si on intervertit porteur et impureté, il semble que l'on puisse déduire un des réseaux de courbes à partir de l'autre.

Ainsi, au moyen de la courbe qui donne la variation de l'intensité des raies de l'impureté argon en fonction de sa teneur dans le néon, on doit pouvoir retrouver la loi de variation de l'intensité de l'argon quand il constitue le porteur dans un mélange néon-argon.

Soit donc la courbe représentant la fonction $(I)_A = f(\log C_A)$ pour les mélanges argon-néon (Figure 98 (1)). Nous en déduirons ce que devrait être la courbe $(I)_A = f(\log C_{Ne})$ dans le cas des mélanges néon-argon.

L'expérience nous fournit effectivement pour la variation de l'intensité des raies du porteur argon une courbe identique à (2) : Figure 98. A partir de la variation de l'intensité de l'impureté néon dans les mélanges néon-argon, on doit en déduire de la même façon celle du néon porteur dans les mélanges argon-néon.

Le coude des courbes (Figure 98 (4)) correspond au point A des courbes (Figure 98 (3)). La concentration $(C)_A$ du point A', c'est-à-dire la quantité désignée par C_1 sera d'autant plus faible que l'abscisse du point A sera plus voisine de 1 (Concentration 100 %). Théoriquement, il est évident que les courbes (4) passent par l'origine.

Le mélange xénon-argon constitue du point de vue des points A et A', un cas particulier intéressant. En effet, l'intensité de l'impureté xénon dans les mélanges xénon-argon demeure constante pour une concentration allant de 1 à 10^{-2} , c'est-à-dire variant de 100 % à 1 %. Ainsi, le coude des courbes du réseau (4) devrait se produire pour $C = 9,9 \times 10^{-1}$. Pour les mélanges contenant de l'argon dans du xénon, qui n'ont pas été étudiées, on devrait se trouver dans le cas où l'impureté n'a absolument aucune influence sur l'intensité des raies du porteur quelle que soit sa concentration. Pour

les mélanges xénon-krypton le point A de (3) se situe vers $C = 4,5 \times 10^{-1}$; aussi, le coude de (4) devrait-il se produire pour une concentration de l'ordre de $5,5 \times 10^{-1}$, on trouve expérimentalement 4×10^{-1} . L'ordre de grandeur est donc tout à fait satisfaisant surtout que nous avons opéré sous des pressions un peu différentes, dans les mélanges contenant le xénon, et le krypton comme porteurs (Figures 69 et 90).

Considérons d'autre part la variation de la quantité $\log(I/C)$ relative au krypton dans les mélanges krypton-xénon : Figure 98 (5). La même quantité, caractérisant le taux d'excitation du krypton dans les mélanges xénon-krypton devrait être donnée par une courbe telle que Figure 98 (6).

Si nous traçons à partir des courbes donnant l'intensité des raies du porteur krypton en fonction de la concentration du xénon, la courbe $\log\left(\frac{I}{C}\right)_{Kr}$ en fonction de $\log C_{Xe}$, nous obtenons en effet une droite de la forme (6). $\frac{(I)_{Kr}}{(C)_{Kr}}$ varie d'ailleurs à peu près comme $(I)_{Kr}$ puisque C_{Kr} demeure presque constant lorsque C_{Xe} est faible (Figure 95).

Examinons maintenant le cas d'un mélange pour lequel le taux d'excitation varie de manière plus complexe et cherchons si les résultats obtenus concordent avec ceux que l'on peut prévoir. Nous prendrons comme exemple les mélanges argon-néon et néon-argon : Figure 98, courbes (7) à (10.).

Alors qu'il apparaît un changement de pente sur la courbe $\log\left(\frac{I}{C}\right)_{Ne} = f(\log C_{Ne})$ dans les mélanges néon-argon on n'obtient aucun point singulier sur la courbe représentant les variations de $\log\left(\frac{I}{C}\right)_{Ne} = f(\log C_A)$ pour les mélanges argon-néon, car s'il existe, ce point devrait correspondre à une concentration trop élevée (Figure 96).

Nous pouvons essayer de déduire de la courbe $\log\left(\frac{I}{C}\right)_A = f(\log C_A)$ dans les mélanges argon-néon la variation du même facteur quand l'argon devient porteur.

On obtient ainsi la courbe (10) et l'expérience donne effectivement pour $\log\left(\frac{I}{C}\right)_A$ dans les mélanges néon-argon la courbe prévue (Figure 97).

Relation entre l'intensité des raies du porteur et la concentration de l'impureté.

Nous venons de constater qu'il était possible de prévoir la variation de l'intensité des raies du porteur et de l'émission des raies de l'impureté, ainsi que celle des facteurs caractérisant les taux d'excitation ou d'ionisation de chacun d'eux.

Cependant, nous n'avons encore qu'une idée qualitative des faits. Nous ignorons la concentration C_1 à laquelle doit se produire le coude des courbes $I = f(\log C)$ représentant la variation d'intensité des raies du porteur en fonction de la concentration de l'impureté.

Nous pouvons formuler seulement quelques remarques à ce sujet. C'est pour les mélanges du groupe A_1 que le changement de pente a lieu pour les concentrations les plus faibles et l'on constate notamment que si l'on désire baser sur ce principe une méthode de dosage de l'impureté, le sous-groupe A_1 semble tout particulièrement avantageux. Pour l'azote qui a été étudié avec tous les gaz rares, les valeurs de C_1 sont les suivantes :

Mélanges	Tableau 3	
	C_1	Sous-groupe
$N_2 - He$	7×10^{-5}	A_1
$N_2 - Ne$	6×10^{-4}	A_1
$N_2 - A$	$3,5 \times 10^{-4}$	A_2
$N_2 - Kr$	$5,8 \times 10^{-4}$	A'_2
$N_2 - Xe$	$4,7 \times 10^{-4}$	A'_2

La concentration semble croître avec la masse atomique du gaz rare; si cette concentration dépend effectivement de la masse, on comprend l'écart existant entre 7×10^{-5} pour le mélange $N_2 - He$ et 6×10^{-4} pour $N_2 - Ne$, puisque l'hélium est beaucoup plus léger que le néon. Par contre, cette hypothèse n'est pas en accord avec les résultats fournis par les deux derniers mélanges azote-krypton et azote-xénon où le coude se produit à des concentrations en azote du même ordre de grandeur, alors que la masse atomique du xénon est bien supérieure à celle du krypton.

Nous pouvons retenir cependant que la concentration C_1 est liée à la pression partielle de l'impureté. Les mesures effectuées sur les mélanges azote-néon nous permettent en effet d'écrire la relation approchée :

$$C_1 \propto P_\alpha = C_1 \beta P_\beta$$

L'intensité des raies de l'impureté, excepté quand elle présente un maximum en fonction de la concentration semble suivre une loi de variation relativement simple. Les courbes $\log I = f(\log C)$ sont, en effet, des droites. Nous avons vu, par exemple, dans le cas des bandes du 2^{me} système positif de l'azote, obtenues avec les mélanges azote-néon, que nous pouvons mettre l'intensité sous la forme :

$$I = KC^{1/2}$$

où I est l'intensité relative habituelle et C la concentration de l'azote.

Dans le cas général, nous devons écrire :

$$I = KC^{\alpha}$$

Nous avons calculé les exposants α pour les différents mélanges qui vérifient cette loi. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 4 :

Tableau 4

Mélanges	Sous-groupes	Impureté	α
N ₂ - Ne	A ₁	N ₂	0,49
N ₂ - He	A ₁	N ₂	0,53
Ne - He	A ₂	Ne	0,56
Kr - A	A ₂	Kr	0,52
N ₂ - A	A ₂	{ N ₂	0,53
		{ N ₂ ⁺	0,75
N ₂ - Kr	A' ₂	{ N ₂	0,64
		{ N ₂ ⁺	0,85
Kr - Xe	B ₁	Kr	1,79
He - Ne	B ₁	He	1,60
A - Kr	B ₁	A	1,63

On constate que α croît quand on passe du sous-groupe A₁ au sous-groupe B₁ et que α est inférieur à 1 pour l'ensemble des groupes A₁, A₂ et A'₂ alors qu'il est supérieur à 1 pour les mélanges des groupes B₁ et B₂.

Dans le cas des mélanges du type A₁ pour lesquels la courbe donnant l'intensité des raies de l'impureté en fonction de log C présente un maximum, on a vu que log I/C varie linéairement avec log C dans un assez large domaine. En se limitant à cette partie de la courbe, on peut encore écrire :

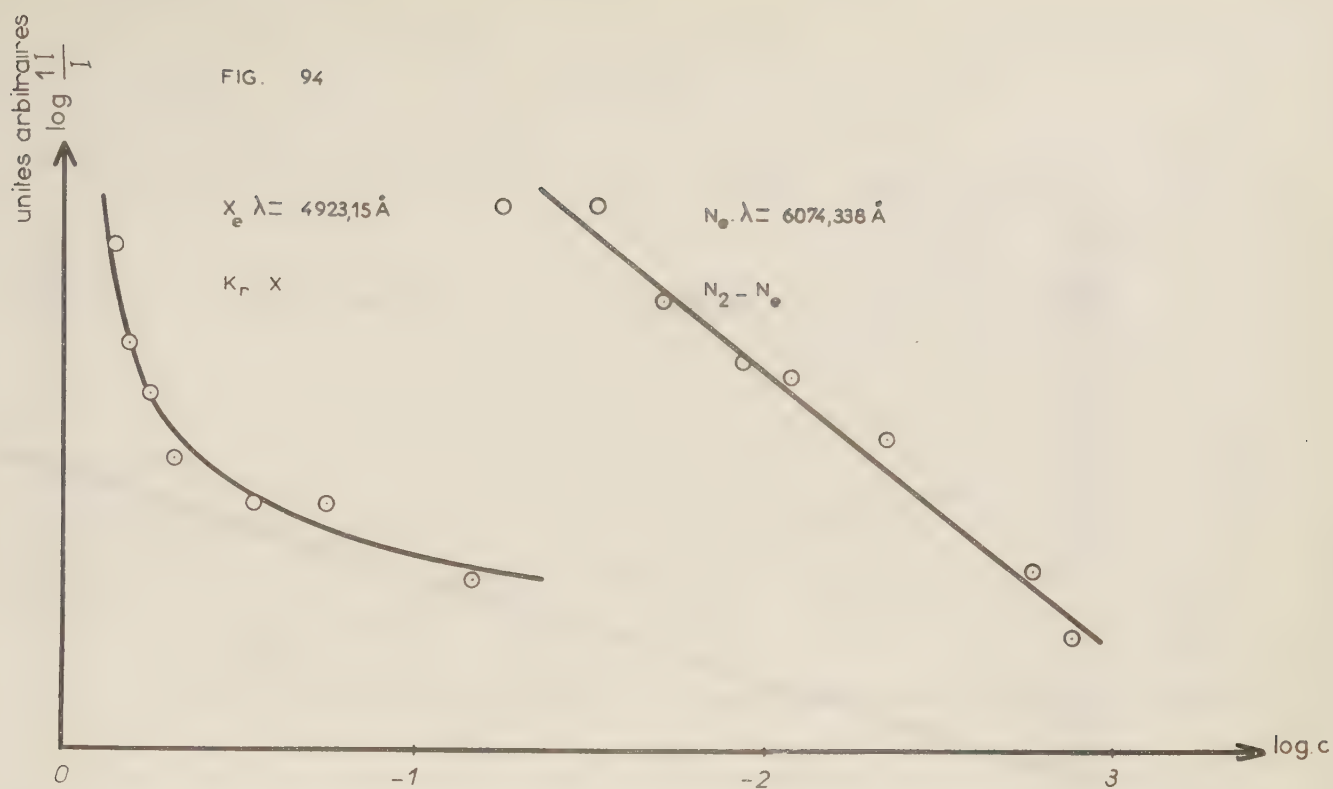
$$I' = K' C^{\alpha'}$$

Tableau 5

Mélanges	Impuretés	α'
N ₂ - Ne	N ₂ ⁺	-0,24
N ₂ - He	N ₂ ⁺	-0,12
A - He	A	-0,07

La relation n'est applicable, dans ce cas, que dans le domaine où la fonction I' est décroissante puisque α' est négatif.

FIG. 94

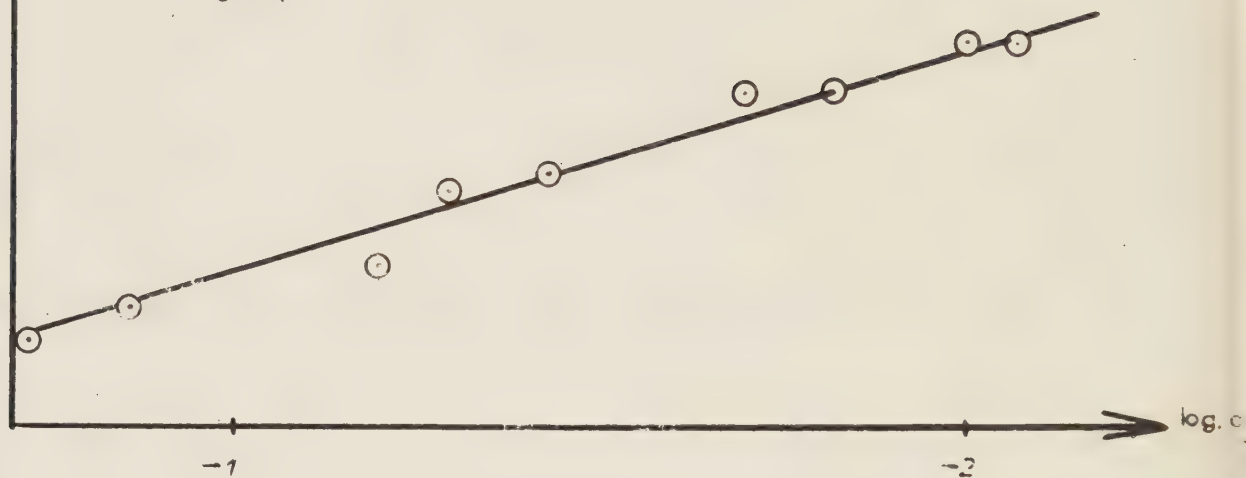


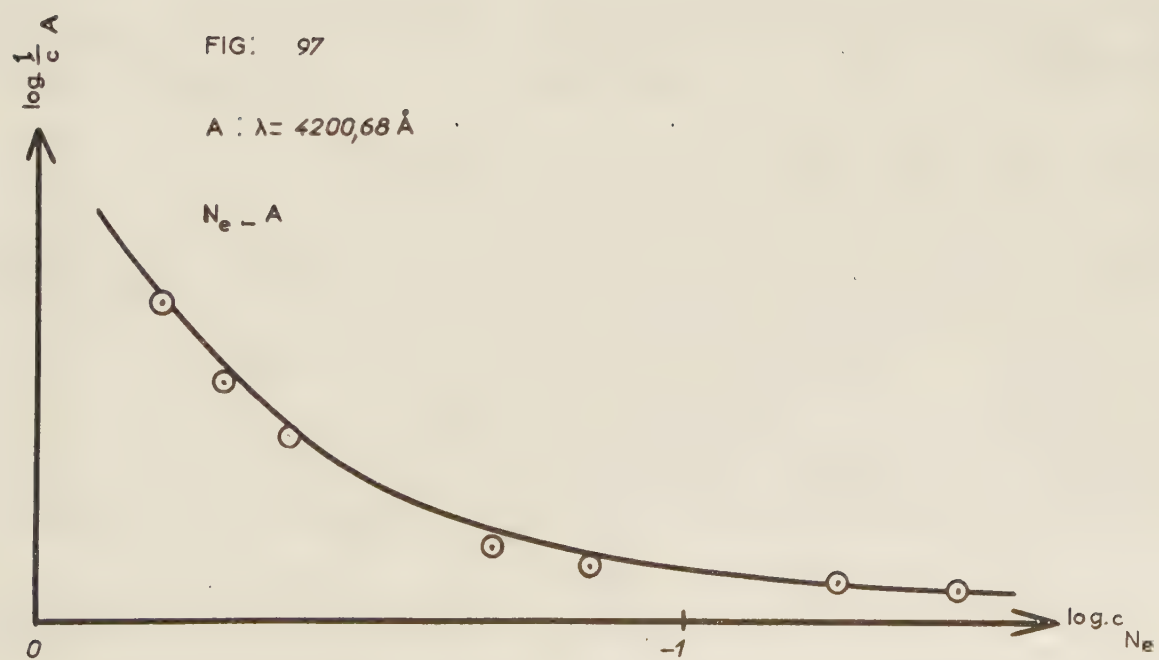
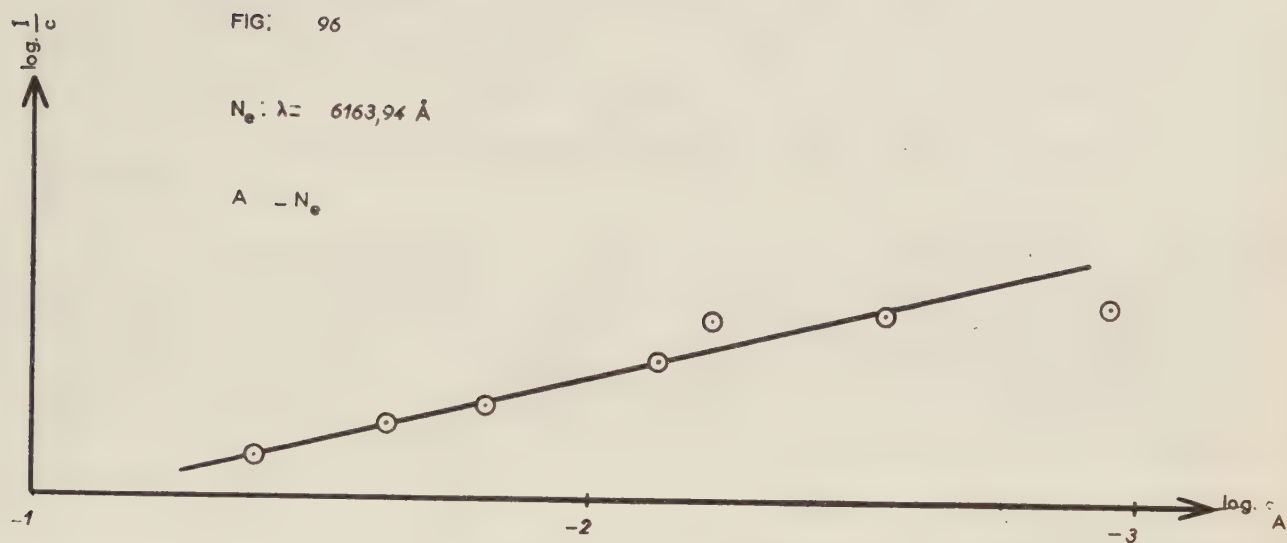
$\log \frac{1}{c} K_r$

FIG 95

$\lambda = 4362,64 \text{ \AA}$

$X_e - K_r$





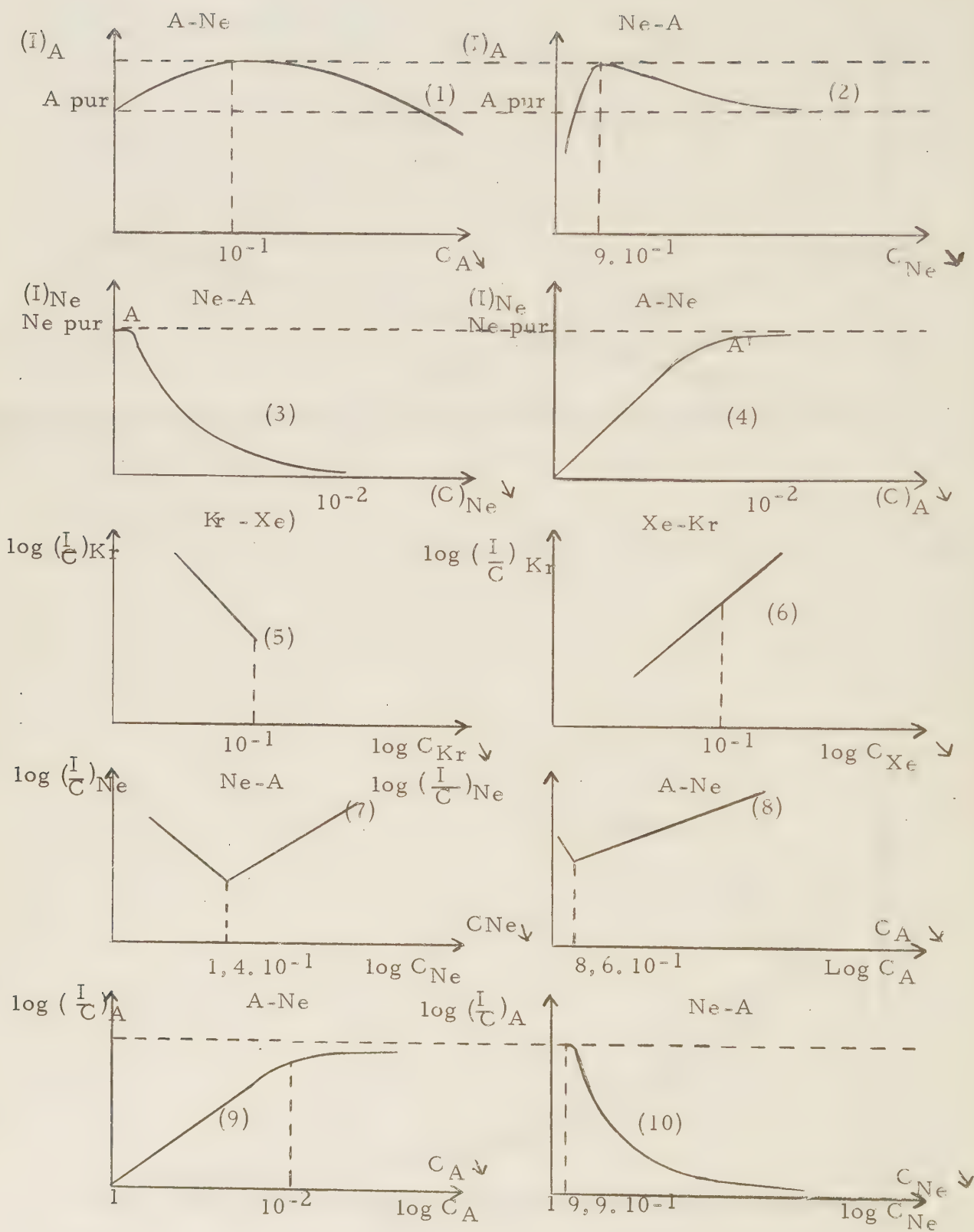


Figure 98

CHAPITRE III

ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS.

I - Excitation par choc * de seconde espèce avec les atomes métastables.

Notre classification, qui est basée sur les propriétés des mélanges déduites de l'expérience, semble coïncider avec une classification théorique faisant intervenir les valeurs relatives des potentiels d'ionisation et des potentiels d'excitation des niveaux métastables inférieurs des deux gaz impureté et porteur. Cette relation signifie qu'il doit y avoir une inter dépendance entre les propriétés de chacun des constituants du mélange, comme les résultats expérimentaux le prouvent.

On constate que pour tous les mélanges du groupe A, le premier potentiel métastable V_m du porteur est supérieur au potentiel métastable V'_m de l'impureté, alors que c'est l'inverse pour les mélanges du groupe B. En outre, pour les mélanges de A, les taux d'excitation et d'ionisation de l'impureté croissent généralement quand sa concentration diminue.

Ces taux d'ionisation et d'excitation varient, en revanche, d'une manière plus complexe pour le groupe B, en particulier, ils commencent par décroître avec la concentration.

Les deux mélanges classés dans le sous-groupe A'_2 appartiennent au groupe A puisque l'on a $V_m > V'_m$; mais ils présentent à la fois certaines caractéristiques des mélanges A et B.

On remarque enfin que pour les mélanges faisant partie des différents sous-groupes de A (qui ont été désignés par A_1 , A_2 et A'_2) les valeurs de la concentration C_1 relatives aux variations de l'intensité des raies du porteur sont faibles, jamais supérieures à $1,5 \times 10^{-2}$. Dans le groupe B au contraire, C_1 est toujours élevée, de l'ordre de 10^{-1} lorsque le coude de la courbe $I = f(\log C)$ peut être déterminé et pour certains mélanges de ce groupe les courbes ne présentent pas le coude habituel.

Nous avons examiné l'hypothèse suivant laquelle le phénomène responsable des effets observés dans la décharge étudiée serait analogue à celui qui produit l'extinction de la raie de résonance du mercure $\lambda = 2537 \text{ \AA}$

en présence de gaz étrangers (9). On doit supposer alors que les impuretés introduites dans le gaz rare (azote par exemple) désactivent les atomes métastables de cet élément, l'énergie disponible étant utilisée pour ioniser ou exciter l'impureté. Dans cette hypothèse, en désignant par I le rapport de l'intensité d'une raie du porteur en présence de gaz étranger de pression partielle P à celle qu'elle aurait dans le porteur pur, on peut écrire d'après Zemansky (10) :

$$\frac{1 - I}{I} = p \cdot k ;$$

k est une constante dépendant à la fois de l'impureté et du porteur; elle dépend notamment de la section de choc et de la durée de vie de l'état métastable considéré, ainsi que des paramètres électriques que nous supposons invariables.

Or, $p = p_t \cdot C$ où p_t est la pression totale et C la concentration.

$$\text{Donc : } \frac{1 - I}{I} = K \cdot C \quad \text{avec } K = p_t \cdot k$$

Si nous traçons la courbe $\log \frac{1 - I}{I}$ en fonction de $\log C$, nous devrions obtenir une droite.

Pour tous les mélanges du groupe A, dans le domaine de concentration où la fonction $I = f(\log C)$ est linéaire, nous obtenons également une droite pour :

$$\log \frac{1 - I}{I} = f(\log C)$$

Dans le groupe B, cette partie rectiligne est très courte ou inexistante, la loi n'est pas vérifiée, ce qui paraît compatible avec la condition $V_m < V'_m$ (exemple : figure 94).

Les subdivisions à l'intérieur des groupes A et B correspondent à des positions différentes des potentiels d'ionisation V_i et V'_i du porteur et de l'impureté par rapport aux potentiels métastables V_m et V'_m de ces deux gaz.

Nous étudierons d'abord les sous-groupes A_1 , A_2 et A'_2 , qui appartiennent au groupe A. Pour les mélanges A_1 , l'intensité des raies de l'impureté passe par un maximum lorsque la concentration de cette dernière diminue alors que pour ceux du sous-groupe A_2 , elle décroît constamment en même temps que la concentration.

Or, pour tous les mélanges A_1 , le potentiel métastable V_m

du porteur est supérieur au potentiel d'ionisation V'_i de l'impureté. On peut donc penser dans l'hypothèse émise que l'ionisation de cette dernière se fait principalement par choc de deuxième espèce, suivant le schéma :



Mac Donald et Matthews ont étudié, comme nous l'avons fait, des mélanges argon-néon soumis à des décharges électriques haute fréquence, mélanges dans lesquels l'argon constitue l'impureté introduite dans le néon (11). Ils pensent que l'atome de néon demeure assez longtemps dans l'état métastable 2^3S pour qu'il subisse des milliers de collisions à des concentrations relativement faibles. Aussi, même si la pression partielle de l'argon introduit est basse, les atomes métastables de néon ont une forte probabilité de rencontrer un atome d'argon avant d'être désexcités par chocs contre les parois et l'ionisation de l'argon est alors très probable, puisque le potentiel d'ionisation de cet élément, 15,755 V, est inférieur au potentiel métastable du néon (16,55 V).

Par ailleurs, dans le cas où l'azote constitue l'impureté, on peut considérer l'hypothèse proposée par L. Herman, P. Felenbok et R. Herman. Elle permettrait d'expliquer à la fois l'ionisation de la molécule N_2 et l'excitation électronique et vibrationnelle simultanées de l'ion formé, par collision avec les atomes métastables d'hélium (2^3S et 2^1S) (12). J. Janin, J. d'Incan et A. Roux pensent que les molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ peuvent être ionisées au cours des chocs avec les atomes métastables de néon puisque le potentiel d'ionisation de l'azote a pour valeur 15,576 V (5).

Dans le sous-groupe A_2 , le potentiel métastable V_m du porteur est inférieur au potentiel d'ionisation V'_i de l'impureté, mais supérieur au potentiel métastable V'_m de cette dernière. On peut alors supposer qu'il se forme des atomes métastables de l'impureté par choc de seconde espèce avec ceux du porteur, suivant la réaction :



Si le potentiel d'ionisation de l'impureté est inférieur à celui du porteur, on comprend ici encore qu'à partir des atomes métastables ainsi créés, l'impureté puisse être facilement ionisée. Pour les mélanges des deux sous-groupes A_1 et A_2 le taux d'ionisation croît quand la concentration en impuretés diminue. Mais dans le cas du sous-groupe A_1 où le potentiel métastable V_m du porteur est supérieur au potentiel d'ionisation V'_i de l'impureté, l'ionisation s'effectue directement par le mécanisme (1), ce

qui permettrait peut-être d'expliquer pourquoi, le taux d'ionisation augmentant très rapidement quand C décroît, l'intensité du spectre de l'impureté passe par un maximum. Cette intensité diminue ensuite en raison de la diminution de la concentration de l'impureté. Pour les mélanges du sous-groupe A₂, le transfert d'énergie entre atomes métastables conduit également à une augmentation du taux d'ionisation, mais elle est moins importante que dans le premier cas et c'est vraisemblablement pourquoi on ne note pas de maximum d'émission.

Pour les deux mélanges azote-krypton et azote-xénon formant le sous-groupe A'₂, nous remarquons que, contrairement au cas des autres mélanges, le potentiel d'ionisation du porteur est inférieur à celui de l'impureté. En résumé, nous obtenons donc la classification suivante :

$$A_1 \quad V_i > V_m > V'_i > V'_m$$

$$A_2 \quad V_i > V'_i > V_m > V'_m$$

$$A'_2 \quad V'_i > V_i > V_m > V'_m$$

Le premier potentiel métastable du porteur est inférieur au potentiel métastable de l'impureté pour les mélanges du groupe B. Aussi, l'excitation des atomes d'impureté ne peut-elle se faire par choc de deuxième espèce. Elle se produit sans doute directement par choc électronique et, dans ce cas particulièrement, il est logique que le taux d'ionisation et par suite l'intensité de l'émission de l'impureté décroissent avec la concentration; c'est ce que l'on observe, en effet, pour les mélanges krypton-xénon où l'intensité du spectre du krypton et le taux d'excitation diminuent tous deux en même temps que la concentration et pour les mélanges argon-krypton et hélium-néon où ces taux varient d'une manière plus complexe mais commencent par décroître avec la concentration. On peut penser que l'impureté ionisée par choc électronique est neutralisée au cours de chocs avec les atomes du porteur, et qu'il se produit un transfert de charge, soit à partir des ions atomiques, suivant le schéma :



soit par l'intermédiaire d'ions moléculaires :



Ce dernier mécanisme a été proposé par Oskam (13). A l'intérieur du groupe B, le comportement des raies de l'impureté dans les mélanges argon-krypton, hélium-néon et krypton-néon ressemble à celui des mélanges A'₂ et l'on remarque que la position relative des potentiels d'ionisation est la même, soit :

$$V'_i > V_i > V'_m > V_m$$

Ces mélanges forment le sous-groupe B_1 . Enfin, les deux derniers mélanges néon-argon et hélium-krypton pour lesquels :

$$V'_i > V'_m > V_i > V_m$$

constituent le sous-groupe B_2 .

Pour les mélanges du type A_1 , l'énergie libérée par la désexcitation des atomes métastables du porteur peut produire directement l'ionisation ou l'excitation de l'impureté, tandis que dans le sous-groupe A_2 , elle peut seulement exciter l'impureté. Les différences existant entre les mélanges A_2 et A'_2 semblent pouvoir s'expliquer par les positions respectives des potentiels d'ionisation des deux composants.

Si $V_i > V'_i$ (sous-groupe A_2), on peut supposer que l'ionisation de l'impureté par choc de seconde espèce avec les atomes métastables du porteur est plus probable que l'ionisation par étapes du porteur; c'est pour quoi le taux d'ionisation de l'impureté croîtrait quand sa concentration diminue.

En revanche, si $V'_i > V_i$ (sous-groupe A'_2), c'est le cas inverse qui aurait la plus grande probabilité. On observe effectivement que le taux d'ionisation est à peu près constant (azote-krypton) quand les deux potentiels d'ionisation sont voisins, et qu'il décroît quand la concentration de l'impureté diminue, si l'écart entre V'_i et V_i est plus important.

En outre, l'intensité des raies ou bandes de l'impureté décroît très rapidement; vers $C = 5 \cdot 10^{-2}$, elle devient difficilement mesurable, car l'émission de l'impureté est alors très faible.

Toutefois, comme le potentiel métastable du porteur est un peu supérieur à celui de l'impureté, l'intensité des raies du porteur est affectée par la présence de cette dernière, lorsque sa concentration est suffisante. C'est bien ce qui apparaît sur les courbes $I = f(\log C)$, qui présentent un coude pour une concentration de l'impureté relativement faible.

Pour les mélanges du sous-groupe B_1 , on a également $V'_i > V_i$ et l'impureté se comporte de la même manière que précédemment. Mais, dans ce cas, $V'_m > V_m$; on constate alors que l'influence de la présence de l'impureté sur l'intensité des raies du porteur est négligeable, sauf pour les concentrations très élevées ($C > 2 \cdot 10^{-1}$), où commencent à intervenir l'excitation et l'ionisation directes de l'élément étranger par choc électronique.

Nous n'avons pas rencontré de mélanges intermédiaires entre

A'_2 et B_1 pour lesquels les potentiels seraient disposés comme suit :

$$V_1 > V'_1 > V'_m > V_m ,$$

les différents gaz employés ne nous permettant pas d'obtenir des mélanges rentrant dans cette catégorie.

Quant aux mélanges néon-argon et hélium-krypton qui forment le sous-groupe dénommé B_2 , ils ont des propriétés qui s'écartent notablement des précédents, puisque les atomes métastables de l'impureté peuvent produire l'ionisation du porteur, mais la probabilité de chocs de ce type n'est élevée qu'aux fortes concentrations de l'impureté. Dans l'hypothèse envisagée ci-dessus, on devrait admettre que c'est en raison des chocs avec les atomes métastables de l'élément étranger, que l'intensité des raies du porteur est supérieur dans le mélange à ce qu'elle est quand il est pur.

Le tableau 6 résume les différents cas considérés.

Tableau 6

Mélanges

A	$V_m > V'_m$	$(A_1) \quad V_m > V'_i > V'_m$	A - He A - Ne Xe - Ne O ₂ - Ne N ₂ - Ne N ₂ - He
		$V'_i > V_m > V'_m$	Ne - He Kr - A Xe - Kr Xe - A N ₂ - A
		$(A'_2) \quad V'_i > V_i > V_m > V'_m$	N ₂ - Kr N ₂ - Xe
		$V_i > V'_i > V'_m > V_m$	--
		$(B_1) \quad V'_i > V_i > V'_m > V_m$	A - Kr He - Ne Kr - Xe
B	$V'_m > V_m$	$(B_2) \quad V'_m > V_i > V_m$	Ne - A He - Kr

II - Ionisation et excitation par choc électronique direct. Influence de la recombinaison.

L'hypothèse précédente n'explique pas tous les résultats donnés par l'expérience, en particulier ceux relatifs à l'évolution de l'intensité des raies du porteur dans les différents mélanges. Nous avons remarqué que les courbes $I = f(\log C)$ présentaient une partie linéaire, plus ou moins étendue, un changement de pente à une concentration C_1 très variable d'un mélange à l'autre, puis un domaine où l'intensité est pratiquement égale à celle du porteur pur.

Nous ne notons que deux exceptions; ce sont les mélanges néon-argon et hélium-krypton. Pour des concentrations très élevées en impureté l'intensité des raies du porteur est en effet, supérieure à celle obtenue quand celui-ci est pur et lorsque la concentration diminue, l'intensité tend à devenir égale à celle du gaz porteur pur.

En général, en dessous de la concentration C_1 , l'impureté n'a plus aucune influence sur les raies du porteur.

Nous avons pensé que c'était peut-être parce que, dans ces conditions, le libre parcours moyen électron-impureté est de l'ordre des dimensions de l'ampoule. Ce pourrait, en effet, être le cas, si l'excitation de l'impureté a lieu directement par choc électronique et non par choc de deuxième espèce, comme dans l'hypothèse exposée dans le chapitre précédent.

Nous avons donc calculé pour les divers mélanges, le libre parcours électronique λ_e pour les chocs avec les molécules de l'impureté (tableau 7). Le diamètre de l'ampoule étant 11 cm, on constate que λ_e n'est pas en général de l'ordre des dimensions de l'ampoule. Cela paraît cependant être vérifié pour l'azote dans la plupart des mélanges; dans l'hélium, le libre parcours est beaucoup plus grand, mais dans les autres gaz rares, il oscille entre 16 et 26 cm. Pour le xénon dans le néon, le libre parcours moyen électron-impureté est du même ordre de grandeur et vaut 10 cm. On constate en revanche, que le paramètre λ_e est faible avec cette même impureté quand le porteur est le krypton ou l'argon. Et pour la plupart des mélanges il vaut seulement quelques centimètres.

Nous ne pouvons pas tenir compte de la valeur du libre-parcours moyen des électrons dans l'oxygène, car, en fait, lorsque le mélange contient ce dernier gaz, il n'est pas certain que les mécanismes soient identiques, en raison de la grande affinité électronique de l'oxygène.

En résumé, il ne semble pas que l'on puisse relier directement aux dimensions de l'ampoule, la valeur du libre parcours moyen électronique vis à vis de l'impureté, pour la concentration de cette dernière. Mais, comme le calcul a été effectué pour des chocs élastiques, il ne s'applique vraisemblablement pas aux chocs inélastiques.

blement pas aux chocs ionisants et le désaccord constaté n'implique pas que l'hypothèse d'une excitation par choc doive être nécessairement rejetée.

C'est, en effet, le mécanisme d'excitation et d'ionisation par choc électronique direct que Takashige Tsukishima (14) propose dans le cas des mélanges argon-néon soumis à des impulsions d'ondes centimétriques avec champ électrique élevé. Mais les conditions d'expérience sont différentes des nôtres, puisqu'il opérait à pression élevée, (100 mm. de Hg). Le champ était de l'ordre de 1000 volts/cm de telle sorte que E/p valait entre 3 et 17. Nous travaillons au contraire à basse pression. Quant au champ électrique, il est de l'ordre de 5000 v/cm, à l'entrée du guide d'onde, mais sa grandeur est notablement inférieure au sein du gaz et par suite les valeurs de E/p ne dépassent pas quelques centaines de v/cm. mm Hg et sont vraisemblablement plus faibles.

Dans les deux cas, l'électron peut accumuler par chocs élastiques, une assez forte énergie (15). I. Eyraud a montré en effet que le type de décharge employé semble particulièrement favorable pour obtenir des électrons dont l'énergie est de l'ordre d'une centaine d'électron-volts, c'est-à-dire dont la probabilité d'ionisation par chocs des atomes ou des molécules du gaz soit voisine de sa valeur maximale (4).

Le coefficient d'ionisation qui est égal à la section de choc électronique pour l'ionisation du gaz, peut se mettre sous la forme :

$$S_e = Q_e = \pi e^2 \frac{N_e}{V} \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V} \right) \quad (16)$$

où N_e est le nombre d'électrons par cm^3 , eV est l'énergie potentielle des électrons et V_i le potentiel d'ionisation. Nous ne connaissons pas N_e , mais pour un mélange de deux gaz nous pouvons comparer les coefficients d'ionisation des deux constituants du mélange, pris séparément, avec un même nombre d'électrons, pour une valeur donnée de V choisie égale à 100 V. Le rapport des coefficients d'ionisation doit nous indiquer quel est des deux gaz celui qui a le plus de chance d'être ionisé dans le mélange.

Le tableau (7) montre que ce rapport est le plus grand dans le sous-groupe A_1 , il vaut entre 1,5 et 2. Il diminue pour les mélanges du type A_2 ; il est alors compris entre 1,14 et 1,35 et dans les sous-groupes A'_2 et B_1 il est inférieur à 1. Enfin, il a sa plus faible valeur dans le cas des mélanges B_2 .

Toutefois, ces résultats ne nous renseignent pas directement sur la probabilité d'excitation puisque c'est seulement dans le cas de l'azote que nous avons observé le spectre de la molécule ionisée. Beigman et Vainshtein ont proposé une formule empirique donnant la valeur maximale de la section de choc pour l'excitation (17)

$$S_E = \frac{b}{(\Delta \epsilon)^2} \pi a_0^2 \quad \text{où } \pi a_0^2 = 0,989 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

TABLEAU 7

Mélanges	C_1	λ_e cm	$\frac{S_i \text{ impureté}}{S_i \text{ porteur}}$	Sous-groupe	Groupe
A - He	5.10^{-3}	2,3	1,74	A_1	A
A - Ne	4.10^{-3}	2,9	1,46		
Xe - Ne	6.10^{-4}	10	1,99		
O ₂ - Ne	2.10^{-4}	53	2,00		
N ₂ - Ne	6.10^{-4}	16	1,48		
N ₂ - He	7.10^{-5}	134	1,77		
Ne - He	$1,5.10^{-2}$	1,1	1,18	A_2	
Kr - A	$4,9.10^{-3}$	1,8	1,14		
Xe - Kr	$3,1.10^{-3}$	1,9	1,18		
Xe - A	$1,1.10^{-3}$	5,4	1,35		
N ₂ - A	$3,5.10^{-4}$	26	1,01		
N ₂ - Kr	$5,8.10^{-4}$	16	0,88	A'_2	
N ₂ - Xe	$4,7.10^{-4}$	20	0,75		
A - Kr	2.10^{-1}	$5,8.10^{-2}$	0,87	B_1	B
He - Ne	3.10^{-1}	$6,5.10^{-2}$	0,84		
Kr - Xe	$1,2.10^{-1}$	$7,3.10^{-2}$	0,85		
Ne - A	-	-	0,68	B_2	
He - Kr	-	-	0,49		

$\Delta \epsilon$ est le seuil d'énergie pour l'excitation de l'atome à partir de l'état fondamental.

Si l'on suppose que les transitions observées ne font pas intervenir les forces d'oscillateur, le facteur b est proportionnel au nombre des électrons N de la couche entrant en jeu dans l'excitation du niveau considéré. Nous pouvons prendre $b = N$. Nous avons calculé les sections de choc des gaz rares puis les transitions observées et les rapports des sections de choc de l'impureté et du porteur entrant dans la composition de divers mélanges étudiés.

Nous constatons que pour chaque gaz rare les transitions observées correspondent à des sections de choc du même ordre de grandeur. On ne constate que deux exceptions avec l'hélium et le xénon (tableau 8). Pour l'hélium, nous retrouvons les deux groupes de raies qui donnaient en présence d'azote, deux types de variation d'intensité en fonction de la concentration d'impureté. Ces deux groupes correspondent à deux valeurs différentes des sections de choc.

Pour l'une des raies du xénon, nous obtenons une valeur élevée de S_E , les autres étant presque quatre fois plus faibles.

Pour un même mélange, les rapports $\frac{(S_E)_{\text{impureté}}}{(S_E)_{\text{porteur}}}$ varient beaucoup selon les raies considérées, sauf pour les mélanges argon-néon, krypton-argon, argon-krypton et néon-argon. Cela provient du fait que dans ce dernier cas, les niveaux excités sont voisins et la quantité $\Delta \epsilon$ est du même ordre de grandeur. On constate, en outre, que pour les mélanges du groupe A_1 , ces rapports ont la plus grande valeur (tableau 9).

En définitive, il n'est pas impossible que l'ionisation et l'excitation aient lieu par choc électronique direct, mais les calculs effectués ici sont trop sommaires pour nous permettre de tirer une conclusion sûre à ce sujet. Nous remarquons que la classification obtenue à partir des rapports des sections de choc pour l'ionisation est encore la même que celle tirée de l'expérience. Mais il n'est pas possible d'établir un classement aussi cohérent des mélanges étudiés en nous basant sur le calcul des sections de choc pour l'excitation, tel que nous l'avons fait au moyen de la formule de Beigman et Vainshtein, en négligeant l'influence de la force d'oscillateur.

Des expériences antérieures effectuées au Laboratoire (4) avaient montré que l'émission des raies de l'hélium et du néon excités dans nos conditions expérimentales se prolonge après la fin de l'impulsion. Au cours de la postluminescence, cette émission a été attribuée à la recombinaison ions-électrons. Comme il existe dans les gaz rares un nombre important d'ions moléculaires, les atomes excités proviennent vraisemblablement pour une part notable de réactions du type :



Une réduction de la concentration ionique du gaz porteur en présence de l'impureté entraînerait nécessairement dans cette hypothèse une diminution de l'intensité émise. On comprendrait alors que si cet effet était prépondérant, ce soient en définitive les coefficients d'ionisation plutôt que les probabilités d'excitation que l'on doive faire intervenir. On doit noter à cet égard que la forte réduction de la postluminescence de l'hélium constatée par Biondi et Holstein (18) en introduisant dans ce gaz 0,1 % d'argon a été interprétée par ces auteurs comme provenant d'une diminution importante du coefficient de recombinaison, les réactions précédentes ne jouant plus un grand rôle.

57
TABLEAU 8

Gaz	Raies	S_E
Hélium	$\lambda = 4921,93 \text{ \AA}$	$2,19 \cdot 10^{-16}$
	$\lambda = 4713,14 \text{ \AA}$	1,66 "
	$\lambda = 3888,65 \text{ \AA}$	0,70 "
	$\lambda = 5015,68 \text{ \AA}$	0,78 "
Néon	$\lambda = 5852,488 \text{ \AA}$	1,1 "
	$\lambda = 6163,594 \text{ \AA}$	0,93 "
	$\lambda = 5881,895 \text{ \AA}$	0,93 "
	$\lambda = 6382,991 \text{ \AA}$	0,86 "
	$\lambda = 6074,338 \text{ \AA}$	0,92 "
	$\lambda = 6029,997 \text{ \AA}$	0,93 "
Argon	$\lambda = 4158,59 \text{ \AA}$	4,79 "
	$\lambda = 4200,68 \text{ \AA}$	4,57 "
Krypton	$\lambda = 4463,6897 \text{ \AA}$	5,53 "
	$\lambda = 4273,9705 \text{ \AA}$	5,62 "
	$\lambda = 4502,3546 \text{ \AA}$	5,35 "
	$\lambda = 4362,6429 \text{ \AA}$	5,10 "
Xénon	$\lambda = 4624,28 \text{ \AA}$	1,49 "
	$\lambda = 4923,15 \text{ \AA}$	5,71 "
	$\lambda = 4829,71 \text{ \AA}$	1,45 "

TABLEAU 9

Mélanges	Raies observées	$\frac{(S_E) \text{ impureté}}{(S_E) \text{ porteur}}$	Groupe
A - He	$\text{He} \begin{cases} \lambda = 5015,68 \text{ \AA} \\ \lambda = 4713,14 \text{ \AA} \end{cases}$ $\text{A} \begin{cases} \lambda = 4158,59 \text{ \AA} \\ \lambda = 4200,68 \text{ \AA} \end{cases}$	$6,1 ; 2,9$ $5,8 ; 2,7$	A_1
A - Ne	$\text{Ne} \begin{cases} \lambda = 5881,895 \text{ \AA} \\ \lambda = 6382,991 \text{ \AA} \end{cases}$ $\text{A} \begin{cases} \lambda = 4158,59 \text{ \AA} \\ \lambda = 4200,68 \text{ \AA} \end{cases}$	$5,1 ; 5,6$ $4,9 ; 5,3$	A_1
Xe - Ne	$\text{Ne} \begin{cases} \lambda = 5881,895 \text{ \AA} \\ \lambda = 6382,991 \text{ \AA} \end{cases}$ $\text{Xe} \begin{cases} \lambda = 4624,28 \text{ \AA} \\ \lambda = 4923,15 \text{ \AA} \end{cases}$	$1,6 ; 1,7$ $6,1 ; 6,6$	A_1
Ne - He	$\text{He} \begin{cases} \lambda = 5015,68 \text{ \AA} \\ \lambda = 4713,14 \text{ \AA} \end{cases}$ $\text{Ne} \begin{cases} \lambda = 6074,338 \text{ \AA} \\ \lambda = 6029,997 \text{ \AA} \end{cases}$	$1,2 ; 0,55$ $1,2 ; 0,55$	A_2
Kr - A	$\text{A} \begin{cases} \lambda = 4158,59 \text{ \AA} \\ \lambda = 4200,68 \text{ \AA} \end{cases}$ $\text{Kr} \begin{cases} \lambda = 4362,6429 \text{ \AA} \\ \lambda = 4463,6897 \text{ \AA} \end{cases}$	$1,06 ; 1,1$ $1,15 ; 1,21$	A_2

TABLEAU 9 (suite)

Xe - Kr	Kr $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4401,880 \text{ Å} \\ \lambda = 4402,8429 \text{ Å} \end{array} \right.$ Xe $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4624,28 \text{ Å} \\ \lambda = 4923,15 \text{ Å} \end{array} \right.$	$0,27 ; 0,29$ $1,05 ; 1,11$	A_2
Xe - A	A $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4158,78 \text{ Å} \\ \lambda = 4200,13 \text{ Å} \end{array} \right.$ Xe $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4624,28 \text{ Å} \\ \lambda = 4923,15 \text{ Å} \end{array} \right.$	$0,30 ; 0,31$ $1,19 ; 1,24$	A_2
A - Kr	Kr $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4401,880 \text{ Å} \\ \lambda = 4502,3546 \text{ Å} \end{array} \right.$ A $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4158,78 \text{ Å} \\ \lambda = 4200,13 \text{ Å} \end{array} \right.$	$0,86 ; 0,89$ $0,82 ; 0,85$	B_1
He - Ne	Ne $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 6074,538 \text{ Å} \\ \lambda = 7029,997 \text{ Å} \end{array} \right.$ He $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 5015,68 \text{ Å} \\ \lambda = 4921,93 \text{ Å} \end{array} \right.$	$0,84 ; 0,84$ $2,25 ; 2,27$	B_1
Kr - Xe	Xe $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4624,28 \text{ Å} \\ \lambda = 4923,15 \text{ Å} \end{array} \right.$ Kr $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4401,880 \text{ Å} \\ \lambda = 4502,3546 \text{ Å} \end{array} \right.$	$0,91 ; 0,96$ $0,97 ; 0,98$	B_1
Ne - A	A $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4158,78 \text{ Å} \\ \lambda = 4200,68 \text{ Å} \end{array} \right.$ Ne $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 5852,488 \text{ Å} \\ \lambda = 6163,544 \text{ Å} \end{array} \right.$	$0,22 ; 0,24$ $0,19 ; 0,20$	B_2
He - Kr	Kr $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4502,3546 \text{ Å} \end{array} \right.$ He $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 5015,68 \text{ Å} \\ \lambda = 4921,93 \text{ Å} \end{array} \right.$	$0,40 ; 0,14$	B_2

DISCUSSION DES MECANISMES D'EXCITATION POSSIBLES

L'excitation ou l'ionisation de l'impureté par les chocs de deuxième espèce avec les atomes métastables du gaz porteur rend assez bien compte des principaux résultats. Toutefois une influence de l'impureté sur l'intensité des raies du porteur aussi marquée que celle constatée sur les mélanges du type A_1 ne peut s'expliquer que si l'excitation des atomes du gaz rare porteur se produit par étapes, tout au moins pour une large part. Il faudrait dans cette hypothèse admettre que le mélange contient une assez forte proportion d'atomes métastables du gaz porteur pour que les atomes excités par choc électronique à partir des métastables aux niveaux supérieurs des transitions spectrales observées soient en nombre comparable à ceux excités directement à partir de l'état fondamental. Les sections efficaces de choc correspondantes ne sont pas connues; il semblerait cependant, d'après Bochkova, Razumovskaya et Frish (19), que dans le cas du néon la section efficace de choc soit plus grande pour l'excitation à partir des niveaux métastables que pour l'excitation directe du niveau fondamental à l'état excité supérieur.

Ce n'est en général que pour les faibles valeurs du rapport E/p que l'excitation et l'ionisation par chocs électroniques interviennent peu. Elles sont au contraire prédominantes lorsque E/p est élevé. Aussi, ne peut-on exclure ce dernier mécanisme et nous avons vu que nos résultats ne semblent pas incompatibles avec un tel mode d'excitation, bien que leur interprétation soit dans ce cas moins aisée et qu'une très forte influence des impuretés soit difficilement compréhensible.

Enfin, on doit noter qu'une ionisation par choc électronique suivie d'une émission de recombinaison après la fin de l'impulsion permettrait également d'expliquer, au moins qualitativement, les phénomènes observés.

Il n'est pas douteux que l'analyse des courbes de variation de l'intensité des raies des deux constituants du mélange au cours de l'impulsion et pendant la postluminescence apporterait d'utiles renseignements. Peut-être même la comparaison des courbes de déclin des raies du gaz porteur enregistrées dans le cas du gaz pur et en présence d'impureté, permettrait-elle de conclure formellement en faveur de l'un ou de l'autre des mécanismes discutés. Une telle étude n'a pu être entreprise dans le cadre de notre programme de recherches car elle nécessiterait une stabilisation notablement améliorée de notre générateur d'ondes centimétriques.

CONCLUSION

Le présent travail relatif aux variations d'intensité du spectre émis par différents mélanges gazeux contenant toujours un gaz rare et une impureté, qui peut être un autre gaz rare, l'azote ou l'oxygène, excités par des impulsions d'ondes centimétriques, a permis de montrer :

1°/ Que le dosage de l'impureté dans le mélange n'est pas toujours possible. Une catégorie de mélanges seulement s'y prête. Il forme un groupe qui a été désigné par A_1 . Dans ces conditions, le dosage est indirect; il est obtenu grâce à la variation linéaire des raies du gaz porteur en fonction du logarithme de la teneur en impureté, dans un assez large domaine de concentration s'étendant de 10^{-1} à 10^{-3} ou 10^{-4} .

2°/ Que ces mélanges du groupe A_1 présentent les caractéristiques ci-dessous :

a) potentiels d'ionisation et métastables du porteur et de l'impureté se classant dans l'ordre suivant :

$$V_i > V_m > V'_i > V'_m$$

b) rapport des sections de choc pour l'ionisation

$$\frac{(S_I) \text{ impureté}}{(S_I) \text{ porteur}}$$

maximal et supérieur à 1.

c) rapport des sections de choc pour l'excitation

$$\frac{(S_E) \text{ impureté}}{(S_E) \text{ porteur}}$$

maximal pour les transitions observées.

3°/ Que différents mécanismes peuvent être en accord avec nos résultats expérimentaux, mais que les chocs de seconde espèce avec les atomes métastables du gaz porteur semblent fournir la meilleure explication de la classification des divers mélanges étudiés que nous avons déduite de l'expérience.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.C. BOCHET, C. BURCKARDT, W. HAIDINGER
Battelle Memorial Institute, 9 janvier 1961.

- (2) B. de MICHELIS, M. FORTE
Nuovo. Cim. Supp., 2, 1956, p. 62

- (3) J.E. LOVELOCK
Nature, 182, 1958, p. 1663
Journal of Chromatography, 1, 1958, p. 35.

- (4) J. JANIN, I. EYRAUD
C.R. Ac. Sciences, 237, 1953, p. 1073.
I. EYRAUD,
Thèse, Lyon, 1955.

- (5) J. JANIN, J. d'INCAN, A. ROUX
Ann. Univ. Lyon, 1957, p. 7.
J. d'INCAN
Thèse, Lyon, 1959.
R. STRINGAT
Thèse, Lyon, 1961.

- (6) A.A. VASHMAN, L.V. LIPIS, N.A. TETERINA
Optika i Spektroskopica, 6, 1959, p. 168.

- (7) A Multiplet Table of Astrophysical Interest.
Revision Edition par C. MOORE
Part I, Table of Multiplets.
Atomic Energy Levels, vol. II et III.
A.N. SAIDEL, W.K. PROKOFJEW, S.M. RAISKI
Table des raies spectrales
Veb. Technik, Berlin, 1955.

- (7 bis) C.J. HUMPHREYS, W.F. MEGGERS
Bureau Standard Journ. Res. 10, 1933, p. 139.
W.F. MEGGERS, T.L. de BRUIN, C.J. HUMPHREYS
Bureau Standard Journ. Res. 7, 1931, p. 643.
- (8) J.M. RICHARDSON
Phys. Rev. 88, 1952, p. 622.
- (9) J.L. COJAN, Y. DELECLUSE
C.R. Ac. Sciences, 247, 1958, p. 2325.
- (10) M.W. ZEMANSKY
Phys. Rev. 31, 1928, p. 812.
- (11) A.D. MacDONALD, J.H. MATTEWS
Phys. Rev. 98, 1955, p. 1070.
- (12) L. HERMAN, P. FELENBOK, R. HERMAN
Journal de Physique et le Radium, 23, 1962, p. 979.
- (13) H.J. OSKAM
Philips Res. Rept. 14, 1959, p. 98
- (14) T. TSUKISHIMA
Journal of the Phys. Soc. of Japan, 18, 1963, p. 558.
- (15) E. HIEDMANN
Phys. Rev. 37, 1931, p. 978.
- (16) J.J. THOMSON and J.P. THOMSON
Conduction of Electricity through gases.
Cambridge Univ. Press. 1933.
- (17) J. BEIGMAN and L. VAINSHTEIN
Bulletin of Acad. of Sciences of the U.S.S.R.
(Columbia technical translation)
27, 1963, p. 994.

- (18) M.A. BIONDI and T. HOLSTEIN
Phys. Rev. 82, 1951, p. 962.
- (19) O.P. BOCHKOVA, L.P. RAZUMOS KAYA, S.E. FRISH,
Optics and Spectroscopy, 11, 1961, p. 376.

Vu :

Les membres du Jury :

MM. J. JANIN
R. GRANDMONTAGNE
J. d'INCAN
R. STRINGAT

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 6 avril 1965.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université.

P. LOUIS

